Über Verbindungen des Benzyls mit den Elementen der Phosphorreihe und einigen Metallen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Paul Wolff
aus München.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei (E. Erichson)
1913.

Referent: Herr Geh. Hofrat Prof. Dr. A. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553625_0008

Die in nachstehender Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Institut der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Geheimen Hofrates Prof. Dr. A. Michaelis ausgeführt und bilden besonders im zweiten Teile eine Fortsetzung von dessen Forschungen über aromatische Verbindungen der Stickstoffgruppe.

Ich bin Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. Michaelis, meinem hochverehrten Lehrer, zu tiefstem Danke verpflichtet, sowohl für die vielfache Unterstützung in Rat und Tat, wie auch für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen. Es ist mir außerdem eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. R. Störmer für seine freundlichen Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Rostock, Juli 1913.

Paul Wolff.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7

Erster Teil:

Ueber die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid und p-Tolylmagnesiumbromid auf die Chloride der Phosphorreihe und einige Metallchloride 14

Benzylmagnesiumchlorid

mit Antimontrichlorid
Phosphortrichlorid
Arsentrichlorid
Wismutchlorid
Bleichlorid
Quecksilberchlorid

p-Tolylmagnesiumchlorid

mit Quecksilberchlorid
Bleichlorid.

Zweiter Teil:

Ueber die Einwirkung von Quecksilberdibenzyl auf einige anorganische Chloride 59

Quecksilberdibenzyl

mit Phosphortrichlorid
Arsentrichlorid
Bortrichlorid.

Schluß 77

Einleitung.

Die Verbindungen der Elemente der Stickstoffreihe mit aromatischen Radikalen sind zuerst von A. Michaelis[1] dargestellt und im Laufe der Zeit von ihm und seinen Schülern genau untersucht worden. Auch Verbindungen des Siliciums, Bleis und Bors wurden nach denselben Methoden von A. Michaelis und von Polis erhalten, nachdem Dreher und Otto[2] schon vorher die Verbindungen des Quecksilbers mit Phenyl und Tolyl dargestellt hatten. Einige dieser Substanzen und die tertiären Phosphine, Arsine, Stibine, Bismutine, auch der entsprechenden Derivate des Zinns und Bleis wurden später nach der Grignard'schen Reaktion[3] auch von P. Pfeiffer[4] erhalten. Die Ausbeute ist je nach dem betreffenden Elemente verschieden; so zeigte Stilp,[5] daß bei der Darstellung des Triphenylphosphins, -arsins, -stibins die Methode von A. Michaelis und Reese[6] bessere Ausbeuten gibt, beim Triphenylbismutin jedoch die Grignardsche Reaktion günstiger ist.

Es waren bisher die Verbindungen der Elemente der Phosphorreihe und einiger anderer Elemente mit

1) Beilstein IV, 1644—1713.
2) A. 154 (1870), 93 ff, 171 ff.
3) C. 1900 (2), 23.
4) B. 37 (1904), 319, 1125, 4620.
5) Inaug.-Dissert. Rostock 1910.
6) B. 15 (1882), 1610; 2876.

Benzyl am wenigsten bekannt, da die von A. Michaelis gebrauchten Methoden bei der Einführung dieses Radikals häufig versagten.

Mittels der Grignard'schen Reaktion kann man die verschiedensten Verbindungen leicht erhalten, welche früher schwer zugänglich waren. Es war daher Aussicht vorhanden auch diese Benzylverbindungen nach der genannten Reaktion darzustellen.

Auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. Michaelis legte ich vorliegender Arbeit das Studium der Verbindungen dieses Benzylrestes mit den Elementen der Phosphorreihe und mit verschiedenen Metallen zu Grunde. Es soll diese Arbeit daher eine Fortsetzung oben erwähnter Untersuchungen der Verbindungen der Elemente der Stickstoffreihe mit den Radikalen der aromatischen Reihe sein.

Den Rest **Benzyl** ($C_6H_5CH_2-$), welcher sich vom Toluol ($C_6H_5CH_3$) ableitet, muß man sich als ein phenyliertes Methyl vorstellen. Die Bindung mit dem Metall liegt in dem aliphatischen Rest, zum Unterschied gegen das isomere Tolyl ($-C_6H_4CH_3$). Es ist deshalb auch kein rein aromatisches Radikal, sondern nur der Uebergang, eine Brücke hierzu. Die Eigenschaften liegen daher meist nach der Methylseite, etwas gefestigt durch den Benzolkern und doch sehr empfindlich. In den von mir untersuchten Verbindungen hat der Rest stets die Neigung sich unter Benzaldehydbildung zu oxydieren und abzuspalten, in einem Falle war es mir überhaupt nicht möglich eine Benzylverbindung zu erhalten.

Um kurz hervorzuheben in welcher Art die Grignard'sche Reaktion verläuft, sei folgendes gesagt. Das Magnesium hat die Eigenschaft in wasserfreiem

Aether mit Halogenalkylen oder -arylen in der Weise zu reagieren, daß stets eine Verbindung

R-Mg-Halogen

entsteht, welche nun äußerst reaktionsfähig gegen verschiedene Substanzen ist. Zur leichteren Bildung der Magnesiumverbindung nimmt man als Katalysator meist etwas Jod, welches Tissier vorschlug, v. Baeyer[7] wendet aktiviertes Magnesium an, doch genügt meist ein Gemisch von Jod und Magnesium.[8] Die ätherische Lösung der Magnesiumverbindung nennt man „Grignard'sches Reagens." Die zugegebenen Komponenten[9] können verschiedener Natur sein, wie Aldehyde, Ester, Nitrile, Ketone, auch Kohlendioxyd und Wasser. In vorliegender Arbeit werden anorganische Chloride benützt.

Der Typus der normal verlaufenden Reaktion ist aus folgenden Gleichungen ersichtlich:

$$\text{I. } 3\,C_6H_5CH_2Cl + 3\,Mg \text{ (in Aether)} = 3\,C_6H_5CH_2MgCl.$$

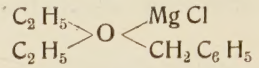
Man nimmt an, daß der Aether nicht allein als Solvens diene, sondern in Bindung trete, wofür v. Baeyer[10] folgende Konstitution

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} MgCH_2C_6H_5 \\ Cl \end{matrix},$$

---

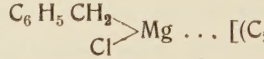
7) B. 28 (1905), 2759.
8) B. 45 (1912), 3171.
9) Jul. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen Teil I und II.
10) B. 35 (1902), 1201.

Grignard[11] die ähnliche Formel

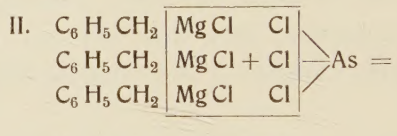


vorschlug.

Nach den Ansichten von Schmidlin[12] würde eine Formel nach der Werner'schen Theorie der Nebenvalenzen der Bildung der Verbindung besser gerecht werden. Es ist hiernach die Magnesiumverbindung mit einem oder mehreren Molekülen Aether gebunden.



Die hinzugegebene Komponente reagiert dann wie folgt:



$$(C_6H_5CH_2)_3As + 3\,MgCl_2.$$

Die überschüssige Magnesiumverbindung wird mit Wasser zersetzt. Das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd kann man mit verdünnten Mineralsäuren oder Chlorammonium in Lösung bringen.

Nebenher geht aber auch eine zweite Reaktion, welche gerade nicht störend wirkt, aber die Ausbeute verringert. Sie kommt zustande, indem das Magnesium ebenso wie Natrium kondensierend wirken kann.

III. $2\,C_6H_5CH_2Cl + Mg =$

$$(C_6H_5CH_2)_2 + MgCl_2.$$

Von C_6 ab kann diese Nebenreaktion zur Hauptreaktion werden.

Da nach der Reaktion mit Magnesium jedoch stets

11) Compt. rend. 136 (1903), 1260.
12) Ch. Ztg. 1912, 1451.

grauer Metallschlamm gebildet ist und bei nicht zu viel Aether eine dicke schleimige Lösung entsteht, so halte ich die Bildung des Dibenzyls auch nach folgender Gleichung für möglich:

$$2\,C_6H_5CH_2MgCl = (C_6H_5CH_2)_2 + MgCl_2 + Mg.$$

Das gebildete Nebenprodukt ist ein Kohlenwasserstoff; verringern kann man die Bildung des Dibenzyls, indem man die Reaktion so schnell und so warm wie möglich verlaufen läßt.[13]

Das Halogenatom sitzt sehr locker im Benzylchlorid und reagiert leicht in Aetherlösung mit Magnesium.

Die von Pfeiffer bearbeiteten Verbindungen und auch ein Teil meiner Benzylverbindungen waren schon früher nach der von A. Michaelis und Reese[14] gefundenen Methode (Kondensation von Halogenarylen und anorganischer Chloride mittels Natrium) dargestellt worden. Bei den empfindlichen Benzylverbindungen hat sich die Grignard'sche Synthese beim Versagen der Natriummethode bewährt; ähnliches beobachtete auch Pfeiffer.

Als Bildungsweise für metallorganische Verbindungen erwähne ich noch das Verdrängungsverfahren, welches F. Krafft mit Stein[15] und Neumann[16] benutzten, um Diphenylsulfid, Triphenylphosphin und -arsin zu erhalten. Auch Fleck[17] stellte so das bis dahin unbekannte Magnesiumdiphenyl dar.

$$(C_6H_5)_2Hg + Mg = (C_6H_5)_2Mg + Hg.$$

13) B. 42 (1909), 2381.
14) B. 15 (1882), 1610; 2876.
15) C. 1901 (1), 826.
16) C. 1901 (1), 827.
17) A. 276 (1893), 138.

Hilpert und Grüttner[18] stellten genaue Untersuchungen dieses Verfahrens an und ordneten die Metalle in eine Spannungsreihe. Sie fanden so auch das noch nicht beschriebene Zinkdiphenyl.

Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht der im ersten Teile in Frage kommenden Verbindungen:

	Wertigkeit	CH_3	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$
Al	3	Sämtlich bekannt	Sämtlich bekannt	——— *
As	3			bekannt
B	3			———
Bi	3			——— **
Hg	2			——— **
Mg	2			———
N	3			bekannt
P	3			bekannt
Pb	4			——— **
S	2			bekannt
Sb	3			——— **
Se	2			bekannt
Si	4			bekannt
Sn	4			———
Te	2			———
Zn	2		[19]	———

*) bedeutet „fehlt".

**) in dieser Dissertation bearbeitet.

Im zweiten Teile der Arbeit sind einige Derivate des Quecksilberdibenzyls beschrieben, d. h. Verbin-

18) B. 46 (1913), 1675.
19) B. 46 (1913) 1681.

dungen, welche mittels desselben hergestellt sind, ohne jedoch noch Quecksilber zu enthalten. In der Hauptsache sind es Phosphine. — Ueber die Ausführung der Synthesen und die Eigenschaften der einzelnen Substanzen befinden sich die Erläuterungen nebst zahlreichen Literatur- und Quellenangaben den einzelnen Abschnitten beigefügt.

Erster Teil.

Ueber die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid und p-Tolylmagnesiumbromid auf die Chloride der Phosphorreihe und einige Metallchloride.

Die Einwirkung von Antimontrichlorid auf Benzylmagnesiumchlorid.

Das Trimethylstibin ist eine klare dünne Flüssigkeit, welche sich sehr leicht oxydiert, sich sogar an der Luft entzündet,[1] dargestellt von Landolt[2] aus Antimonkalium und Jodmethyl oder Jodstibmethylium $(CH_3)_4SbJ$. Buckton[3] nahm Zinkmethyl und Jodstibmethylium.

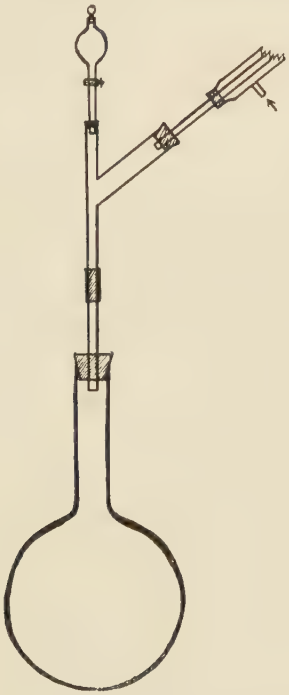
Das Triphenylstibin schmilzt bei 48°, dargestellt von Reese[4] mittels der von A. Michaelis gefundenen Natriumkondensationsmethode aus Brombenzol und Antimontrichlorid. Nach Grignard erhielt es P. Pfeiffer und J. Heller.[5]

Die Benzylverbindungen sind sämtlich unbekannt.

Das Benzylmagnesiumchlorid stellte ich für die vorliegenden Untersuchungen stets wie folgt dar: In einen

1) Beilstein I, 1514.
2) A. 78 (1851), 91; A. 84 (1852), 44.
3) Jahresberichte 1860, 371; 1861, 469.
4) Inaug.-Dissert., Freiburg 1885; A. 233 (1886), 42.
5) B. 37 (1904), 4620.

geräumigen Glaskolben von ca. 2 Liter Inhalt gibt man 68 g Benzylchlorid und von 13 g Magnesiumspähnen zunächst 5 g, hierauf 150 g wasserfreien Aether. Ein



kleines Körnchen Jod wird als Katalysator beigegeben. Der Kolben erhält einen Aufsatz, der, wie aus obenstehender Zeichnung ersichtlich ist, mit einem Stückchen Gummischlauch verbunden wird. Man hat so stets genügend Bewegungsfreiheit zum Schütteln des Kolbens, wenn dessen Stativklammer gelockert ist. Der Glasaufsatz ist mit einer besonderen Klammer an demselben Stativ befestigt, während der Kühler für sich steht und mittels Korkstopfen gedichtet ist. Vor Feuchtigkeit schützt ein Chlorcalciumrohr auf dem Kühler.

Die Reaktion wird durch schwaches Anwärmen mit einer Schale warmen Wassers eingeleitet; nach kurzer Zeit scheiden sich weiße Flocken aus, solange bis die Reaktion stärker wird; ein Schäumen des Aethers zwingt zur Kühlung des Kolbens mit Eiswasser. Gerade die erste Portion des Magnesiums wirkt so heftig, weshalb nicht geraten werden darf, die ganze Menge (bei späteren Versuchen waren es bis 25 g) zu nehmen, denn selbst eine Eismischung ist nicht im Stande die Reaktion zu mäßigen, ohne daß sich der Aufsatz durch kondensierten Aether verstopft und dieser durch den Kühler ausgeschleudert wird.

Nach dem Eintragen von sämtlichem Magnesium wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man gibt dann durch den Scheidetrichter allmählich eine Lösung von 40 g Antimonchlorür in 140 g wasserfreiem Aether zu. Die geringen Mengen von Oxychlorid läßt man in dem Gefäße zurück.

Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Durch den Scheidetrichter gibt man dann ganz langsam das zur Zersetzung der überschüssigen Magnesiumverbindung bestimmte Wasser in den Kolben. Die trübe Aetherlösung, welche auch nach dem Filtrieren nicht klar wird, trennt man von der wässrigen Flüssigkeit, welche frei von dem schleimigen Magnesiumhydroxyd ist, wenn man konzentrierte Chlorammoniumlösung zugab.

Beim Abdestillieren der Aetherlösung hinterbleibt ein dickes, gelbes, klares Oel, ebenso wie bei der Phenylverbindung. Läßt man dieses stehen, so krystallisieren kleine Nadeln aus. Gibt man nun wieder den abdestillierten Aether zu, so vermehrt sich noch die Ausbeute, alles andere geht in Lösung; auf dem Filter wäscht

man mit Aether nach und trocknet den Rückstand. Aus wenig Chloroform und Aether umkristallisiert, stellt diese Verbindung ein weißes feines Kristallmehl dar. Es ist nicht das gesuchte Tribenzylstibin, sondern dessen Oxychlorid.

Tribenzylstibinoxychlorid.

$(C_6H_5CH_2)_3Sb(OH)Cl$.

Es schmilzt bei 175° und ist in Benzol, Chloroform, Eisessig löslich. — Schwer löslich ist es in Alkohol, Aether, Ligroin.

Die Antimonbestimmung erfolgte in der Art, daß die Substanz in einem an der einen Seite ausgezogenen und rechtwinkelig bajonettartig gebogenen Hartglasrohr mit Kalk im Sauerstoffstrome verbrannt wurde. Nach dem Erkalten wird der Kalk in Wasser eingetragen und mit Salzsäure gelöst. Durch Schwefelwasserstoff erhält man aus dieser Lösung Antimontrisulfid, welches in bekannter Weise zu Antimontretraoxyd oxydiert und als solches gewogen wird.

0,1162 g Substanz gaben so 0,0402 g Sb_2O_4. 0,1084 g lieferten nach Carius 0,0356 g AgCl und 0,1405 g mit Bleichromat verbrannt 0,2909 g CO_2 und 0,0641 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{22}OSbCl$:	Gefunden:
56,52 % C	56,47 % C.
4,98 % H	5,10 % H.
7,95 % Cl	8,12 % Cl.
26,96 % Sb	27,32 % Sb.
3,59 % O	—.

Die Chlorbestimmung kann man auch in benzolalkoholischer Lösung mit alkoholischer Silbernitratlösung ausführen. 0,1052 g Substanz gaben so 0,0349 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
7,95 % Cl	8,20 % Cl.

Wird das Tribenzylstibinoxychlorid mit wässriger verdünnter Natronlauge gekocht, so ensteht das Oxyd

$$(C_6H_5CH_2)_3Sb(OH)Cl + NaOH = NaCl + H_2O + (C_6H_5CH_2)_3SbO.$$

Mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung erhält man es nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5CH_2)_3Sb(OH)Cl + C_2H_5ONa = (C_6H_5CH_2)_3SbO + NaCl + C_2H_5OH.$$

Das

Tribenzylstibinoxyd

$(C_6H_5CH_2)_3SbO$

ist ein weißes feines Kristallmehl, das in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform löslich ist. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schmilzt es bei 155°. Mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,1015 g Substanz 0,2274 g CO_2 und 0,0529 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{21}OSb$:	Gefunden:
61,57 % C	61,10 % C.
5,17 % H	5,83 % H.
29,36 % Sb.	—
3,90 % O.	—

Das Tribenzylstibinoxyd versuchte ich ähnlich dem Tribenzylarsinoxyd[6] mittels Zink und Salzsäure in Eisessiglösung zu reduzieren. Ich erhielt nicht das Tribenzylstibin, sondern nur Flocken von reduziertem Antimon.

Das Tribenzylstibinoxychlorid lieferte mit Natriumamalgam in benzol-alkoholischer Lösung reduziert nur das Oxyd. Selbst beim Kochen blieb das Oxyd beständig.

Da die Chlorverbindung des Triphenylstibins sich sehr leicht mittels Schwefelwasserstoff reduzieren läßt

$$[(C_6H_5)_3SbCl_2 + H_2S = (C_6H_5)_3Sb + 2HCl + S],^7$$

so versuchte ich das Tribenzylstibinoxychlorid in ammoniakalischer Alkohollösung mit Schwefelwasserstoff zu reduzieren. Der Versuch schlug fehl, denn stets erhielt ich Antimontrisulfid

$$2(C_6H_5CH_2)_3Sb(OH)Cl + 3H_2S = Sb_2S_3 + 2HCl + 2H_2O + 2C_6H_5CH_3 + 2(C_6H_5CH_2)_2.$$

Tribenzylstibinsulfid

$(C_6H_5CH_2)_3SbS$

entsteht bei kurzem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische ammoniakalische Lösung des Tribenzylstibinoxydes. Es scheiden sich die Kristalle innerhalb weniger Minuten ab. Längeres Einleiten gibt auch Antimontrisulfid, ebenso wenn das Oxyd nicht rein war. Das Triphenylstibinsulfid erhielt L. Kaufmann[8] aus dem analogen Dibromid.

6) A. 233 (1886), 70.
7) A. 233 (1886) 44.
8) Patentschrift Nr. 223694; C. 1908 (2), 1260.

Das Tribenzylstibinsulfid stellt feine weiße Nadeln dar, welche bei 150° schmelzen. Sie sind löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, schwer löslich in Aether.

Die Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5CH_2)_3SbO + H_2S = (C_6H_5CH_2)_3SbS + H_2O.$$

Ein Versuch, das Tribenzylstibin durch Reduktion des Sulfides mittels Silberpulver in Benzollösung zu erhalten, führte zu keinem Resultat, obwohl leicht Schwefelsilberbildung eintrat.

0,1060 g Substanz gaben nach Carius 0,0602 g $BaSO_4$; 0,1054 g Substanz mit Bleichromat verbrannt 0,2296 g CO_2 und 0,0480 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{21}SSb$:	Gefunden:
59,23 % C	59,41 % C.
4,98 % H	5,09 % H.
7,54 % S	7,80 % S.
28,25 % Sb	—

Um vielleicht ein Bromderivat des Tribenzylstibins zu erhalten, setzte ich zu der vom Tribenzylstibinoxychlorid befreiten Oellösung eine ätherische Bromlösung. Es fiel eine gelblich-weiße Substanz aus, welche keinen Schmelzpunkt zeigte. Als Zersetzungsprodukt beobachtete ich die Bildung von Benzylbromid. Fügte ich zu der Oellösung Petroläther, so fiel eine ölige Masse aus, während Dibenzyl in Lösung blieb. Beim Kneten mit Petroläther wurde diese Masse fest und ließ sich pulvern. Sie war klar löslich in Benzol, nur trübe in Chloroform und gab ebenso wie das auf Zusatz von Brom erhaltene Pulver nur ganz unbestimmte Analysen.

Um nun zu untersuchen, auf welche Art sich das Tribenzylstibinoxychlorid bilde, stellte ich noch einen Versuch an. Es hätte sich vielleicht Salzsäure an das Oxyd anlagern können.

$$Mg\,Cl_2 + H_2O = Mg\,(OH)\,Cl + H\,Cl.$$
$$(C_6H_5CH_2)_3\,Sb\,O + H\,Cl = (C_6H_5CH_2)_3\,Sb\,(OH)\,Cl.$$

Wahrscheinlicher wäre die Bildung aus dem Dichlorid.

$$(C_6H_5CH_2)_3\,Sb\,Cl_2 + H_2O = (C_6H_5CH_2)_3\,Sb\,(OH)\,Cl + H\,Cl.$$

Nimmt man eine allmähliche Substitution der Chloratome im Antimontrichlorid an, so kommt man zu den Gesamtgleichungen:

$$C_6H_5CH_2\,Mg\,Cl + Sb\,Cl_3 = C_6H_5CH_2\,Sb\,Cl_2 + Mg\,Cl_2$$

$$C_6H_5CH_2\,Sb\,Cl_2 + 2\,C_6H_5CH_2\,Mg\,Cl = (C_6H_5CH_2)_3\,Sb\,Cl_2 + Mg + Mg\,Cl_2$$

$$(C_6H_5CH_2)_3\,Sb\,Cl_2 + H_2O = (C_6H_5CH_2)_3\,Sb\,(OH)\,Cl + H\,Cl.$$

Ich filtrierte daher, nachdem die Antimontrichloridlösung in das Benzylmagnesiumchlorid eingetragen war, die Aetherlösung nach halbstündigem Nachwärmen im Kohlensäurestrom, da sie sich an der Luft stark trübte. Nach dem Abdestillieren des Aethers löste ich mit kaltem Petroläther das Dibenzyl und kochte den Rückstand mit wasserfreiem Petroläther aus. Nach dem Filtrieren schieden sich schöne kräftige weiße Nadeln aus. Sie waren das Tribenzylstibindichlorid.

Tribenzylstibindichlorid.

$(C_6H_5CH_2)_3SbCl_2$.

Es löst sich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Petroläther und schmilzt bei 101°.

0,1064 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei vorgelegtem Bleisuperoxyd-Silberasbest 0,2111 g CO_2 und 0,0466 g H_2O; 0,1316 g lieferten 0,0824 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{21}Cl_2Sb$:	Gefunden:
54,28 % C	54,10 % C.
4,55 % H	4,90 % H.
15,28 % Cl	15,49 % Cl.
25,89 % Sb	—

Dieses Dichlorid stellte also das Einwirkungsprodukt von Antimontrichlorid auf Benzylmagnesiumchlorid dar. Da von dieser Antimonverbindung nur wenig im Verhältnis zum angewendeten Antimontrichlorid erhalten wird, so bilden sich jene oxydischen Körper entweder in primärer oder sekundärer Reaktion in der Mehrzahl. Am beständigsten von den hier beschriebenen Verbindungen ist das Oxychlorid, am zersetzlichsten das Sulfid.

Läßt man Benzylchlorid, Antimonchlorür und Natrium in wasserfreiem Aether nach der Methode von A. Michaelis und Reese[9] auf einander einwirken, so findet erst nach Wochen eine Reaktion statt, anders in einer Lösung von wasserfreiem Benzol. — Bei dem Triphenylstibin ist es ebenso, dagegen gerade umgekehrt bei dem Triphenylphosphin und -arsin (Reese[10]). —

9) B. 15 (1882), 2877; A. 233 (1886), 43.
10) Inaug.-Dissert., Freiburg 1885.

Nach 24 Stunden war die Reaktion beendet. Es war das Antimon metallisch in großer Menge, schwarz ausgeschieden. Die Benzollösung trübte sich an der Luft. Es war nicht möglich ein einheitliches Produkt nach dem Abdestillieren zu erhalten.

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Benzylmagnesiumchlorid.

Das Trimethylphosphin wurde von Hofmann und Cahours[11] aus Phosphortrichlorid und Zinkmethyl erhalten. Es ist eine bei 40° siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft entzündet.

Das Triphenylphosphin schmilzt bei 78° und wurde zuerst von Michaelis und L. Gleichmann[12] aus Phosphenylchlorid, Brombenzol und Natrium nach der Fittig'schen Synthese erhalten. A. Michaelis fand nun, daß man diese Reaktion auch auf anorganische Chloride ausdehnen könne und stellte mit Reese[13] so das Triphenylphosphin aus Brombenzol, Phosphortrichlorid und Natrium auf vereinfachte Art dar. Es wurde eingehend von A. Michaelis und von Soden[14] untersucht. P. Pfeiffer und Pietsch[15] erhielten das Triphenylphosphin nach der Grignard-schen Reaktion.

Die Benzylverbindungen sind schon sämtlich bekannt (s. u.).

---

11) A. 104 (1857), 30.
12) B. 15 (1882), 802.
13) B. 15 (1882), 1610.
14) A. 229 (1885), 299.
15) B. 37 (1904), 4620.

68 g Benzylchlorid läßt man in der bei Antimontrichlorid angegebenen Weise auf 13 g Magnesium in 200 g wasserfreiem Aether einwirken. Hierauf gibt man durch den Scheidetrichter allmählich eine Lösung von 24 g Phosphortrichlorid in 50 g wasserfreiem Aether zu. Anfangs wird jeder Tropfen der Lösung unter heftigem Zischen aufgenommen, das Reaktionsprodukt scheidet sich aus und spritzt im Kolben umher. Später verläuft die Reaktion ruhiger, der Kolben ist angefüllt mit einer gelblich grünen Masse. Abfiltriert und getrocknet, läßt sie sich fein zerreiben, ein lockeres Pulver gebend.

In warmes Wasser geworfen, zischt dieses Pulver auf, den Geruch des primären Benzylphosphins gebend. Zersetzt man dasselbe in einem Rundkolben im Kohlensäurestrom und leitet Wasserdampf hindurch, so kann man in der Vorlage das Phosphin sich ölig abscheiden sehen.

Monobenzylphosphin.

$C_6H_5CH_2PH_2$.

Es wurde zuerst von A. W. Hofmann[16] aus Benzylchlorid, Phosphoniumjodid und Zinkoxyd erhalten und durch eine Wasserdampfdestillation isoliert.

$$2\,C_6H_5CH_2Cl + 2\,PH_4J + ZnO = 2\,C_6H_5CH_2PH_2.HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

Es siedet bei 180° und hat einen penetranten Geähnlich wie Phosphorwasserstoff. An der Luft oxydiert es sich leicht zu Benzaldehyd und phosphoriger Säure.

16) B. 5 (1872), 100.

Den Rückstand nach der Zersetzung mit Wasser, welche ebensogut im Kolben stattfinden kann, löst man in kochendem Alkohol. Nach dem Filtrieren setzt man etwas Wasser zu und läßt kristallisieren. Nach abermaliger Reinigung erhält man kleine weiße Nadeln, welche am schönsten aus viel kochendem Aether kristallisieren. Sie sind das Tribenzylphosphinoxyd.

Tribenzylphosphinoxyd.

$(C_6H_5CH_2)_3PO.$

Es wurde zuerst von Letts und Collie,[17] welche das Tribenzylphosphin suchten, aus Tetrabenzylphosphoniumchlorid und Phosphornatrium dargestellt. Letts erhielt es mit Blake[18] bei der Einwirkung von Benzylphosphoniumjodid auf Benzylchlorid mit Zinkoxyd. Fleißner[19] stellte es für seine Versuche aus Benzalchlorid, Jodphosphonium und Zinkoxyd dar. Neuerdings wurde es von Sauvage[20] mittels Benzylmagnesiumchlorid und Phosphoroxychlorid erhalten.

I. $2\,C_6H_5CH_2MgCl + POCl_3 =$
$(C_6H_5CH_2)_2POCl + 2\,MgCl_2.$

$(C_6H_5CH_2)_2POCl + HOH =$
$(C_6H_5CH_2)_2PO(OH) + HCl.$

II. $3\,C_6H_5CH_2MgCl + POCl_3 =$
$(C_6H_5CH_2)_3PO + 3\,MgCl_2.$

---

17) Trans. soc. Edinb. 30 (1880), 197.
18) Trans. soc. Edinb. 35 (1888), 624.
19) B. 13 (1880), 1665.
20) C. 1904 (2) 1638.

Phosphorsulfochlorid wirkt ebenso, indem sich gleiche Mengen Dibenzylphosphinsäure und Tribenzylphosphinoxyd bilden.

I. $2\,C_6H_5CH_2MgCl + PSCl_3 =$
$(C_6H_5CH_2)_2PSCl + 2\,MgCl_2.$

$(C_6H_5CH_2)_2PSCl + 2\,HOH =$
$(C_6H_5CH_2)_2PO(OH) + H_2S + HCl.$

II. $3\,C_6H_5CH_2MgCl + PSCl_3 =$
$(C_6H_5CH_2)_3PS + 3\,MgCl_2.$

$(C_6H_5CH_2)_3PS + H_2O =$
$(C_6H_5CH_2)_3PO + H_2S.$

Phosphortrichlorid ist jedoch vorzuziehen, da man so gleich zu einem fast reinen Oxyd ohne die Säure gelangt.

Der Schmelzpunkt liegt so bei 210°, während ihn Fleißner[21] für das ganz reine Oxyd bei 213° angibt.

0,1048 g Substanz gaben 0,3000 g CO_2 und 0,0573 g H_2O; 0,1052 g Substanz 0,3011 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{21}OP$:	Gefunden:
78,71 % C	78,07 78,06 % C.
6,61 % H	6,12 5,91 % H.
9,68 % P	—
5,00 % O	—.

Es gibt zahlreiche Derivate dieser Verbindung, welche sicher ebenso wie das Tribenzylstibinoxychlorid über das Dichlorid gebildet wird. Nur geht die Zersetzung mit Wasser weiter, weil die Sauerstoffverbindung die beständigere ist.

$$(C_6H_5CH_2)_3PCl_2 + 2H_2O = (C_6H_5CH_2)_3PO + 2HCl.$$

Dieses Dichlorid tritt wohl zunächst mit einer Magnesiumverbindung ähnlich den Metallsalzverbindungen Fleißner's[21] zusammen und gibt an Wasser das Magnesium und Halogen ab.

Die Einwirkung von Arsentrichlorid auf Benzylmagnesiumchlorid.

Das Trimethylarsin wurde zuerst von Cahours und Riche[22] aus Arsennatrium und Jodmethyl hergestellt; es ist eine farblose Flüssigkeit, unter 100° siedend.

Das Triphenylarsin wurde zuerst von A. Michaelis und La Coste[23] durch Erhitzen von Phenylarsenoxyd erhalten.

$$3C_6H_5AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3.$$

Die Natriumkondensationsmethode benutzten A. Michaelis und Reese[24] zur Darstellung dieses Arsins. P. Pfeiffer und Pietsch[25] erhielten es über die Magnesiumverbindung nach Grignard. Es schmilzt bei 61°.

Der Dibenzylarsinsäure entsprechen die Kakodylsäure Bunsens[26] und die Diphenylarsinsäure von A.

---

21) B. 13 (1880), 1665.
22) A. 92 (1854), 365.
23) A. 201 (1880), 237.
24) B. 15 (1882), 2876.
25) B. 37 (1904), 4620.
26) A. 46, 2.

Michaelis[27]. Letzgenannte Säure erhielt von A. Michaelis auch den Namen Phenylkakodylsäure, obwohl dieser besser für die Benzylverbindung passen würde, welche damals noch nicht bekannt war.

Die Benzylverbindungen sind schon bekannt.

Aus 26 g Benzylchlorid, 5 g Magnesiumspähnen und 100 g wasserfreiem Aether stellte ich in der bei Antimontrichlorid angegebenen Weise das Reagens her. Hierauf ließ ich durch den Scheidetrichter eine Lösung von 12,5 g Arsentrichlorid in 50 g wasserfreiem Aether zutropfen. Besonders der erste Teil reagiert sehr heftig, es scheidet sich eine weiße Masse aus. Mit Wasser zersetzt, gab der Niederschlag aus Alkohol kristallisiert weiße Kristallblättchen, welche bei 216° schmolzen. Sie lösten sich in Eisessig, Benzol, Alkalien und verdünnten Säuren. Nach der Analyse und den Eigenschaften lag die Dibenzylarsinsäure vor.

Dibenzylarsinsäure.

$(C_6H_5CH_2)_2AsO(OH)$.

Sie wurde zuerst von A. Michaelis und Paetow[28] aus Benzylchlorid, Arsentrichlorid und Natrium neben dem Tribenzylarsin und dessen Oxyd erhalten. Sie gaben für die reine Substanz den Schmelzpunkt 210° an. — Die Dibenzylarsinsäure wurde auch von Sachs und Kantorowicz[29] bei dem Studium der

27) B. 9 (1876), 1569.
28) A. 233 (1886), 63.
29) B. 42 (1908), 2769.

Einwirkung von arseniger Säure auf Grignard'sches Reagens gewonnen. Der Schmelzpunkt 216° und die Eigenschaften stimmten mit der durch Arsentrichlorid erhaltenen Säure überein. Sie ließen es jedoch fraglich sein, ob hier die dibenzylarsinige Säure

$$(C_6H_5CH_2)_2AsOH + H_2O$$

oder deren Anhydrid

$$(C_6H_5CH_2)_2AsOAs(C_6H_5CH_2)_2$$

entstanden sei.

0,1378 g Substanz gaben 0,2882 g CO_2 und 0,0598 g H_2O; 0,1222 g Substanz 0,2563 g CO_2 und 0,0514 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_2As$:	Gefunden:
57,91 % C	57,04 57,20 % C.
5,21 % H	4,86 4,70 % H.
25,85 % As	—
11,03 % O	—.

Von konzentrierter Salzsäure wird die Dibenzylarsinsäure, wie schon Paetow[30] beobachtete, in Benzylchlorid, Toluol und Arsentrichlorid nach folgenden Gleichungen zerlegt:

I. $(C_6H_5CH_2)_2AsO(OH) + 3HCl = (C_6H_5CH_2)_2AsCl_3 + 2H_2O.$

II. $(C_6H_5CH_2)_2AsCl_3 + HCl = C_6H_5CH_2Cl + C_6H_5CH_3 + AsCl_3.$

Um zu zeigen, daß die von mir erhaltene Verbindung wirklich Dibenzylarsinsäure sei, stellte ich einige bekannte charakteristische Verbindungen dar.

30) Inaug.-Diss., Rostock 1885.

Dibenzylarsinsäure mit Salzsäure.

$(C_6H_5CH_2)_2AsO(OH), HCl$.

Mit ca. 20 % Salzsäure gekocht, gibt die Dibenzylarsinsäure eine salzartige Verbindung, welche in schönen Nadeln kristallisiert. Ich erhielt dieselbe ebenfalls, und zwar vom Schmelzpunkt 135°, während Paetow 128° angibt.

Dibenzylarsinsaures Barium.

$[(C_6H_5CH_2)_2AsO_2]_2Ba + 8H_2O$.

Die Säure wird in Barytwasser unter gelindem Erwärmen gelöst, dann Kohlendioxyd zur Ausfällung des überschüssigen Baryts eingeleitet, abfiltriert und erkalten lassen. Es kristallisiert dann das Salz in weißen glänzenden Blättchen.

0,3288 g Substanz gaben 0,0868 g $BaSO_4$; 0,3638 g Substanz verloren bei 125° getrocknet 0,0586 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{44}As_2O_{12}Ba$:	Gefunden:
15,98 % Ba	15,53 % Ba.
16,77 % H_2O	16,11 % H_2O.

Dibenzylarsinsaures Silber.

$(C_6H_5CH_2)_2AsO(OAg)$.

Zur Darstellung löst man die Säure in verdünntem Ammoniak und kocht dann bis zur vollkommenen Entfernung desselben. Hierauf gibt man Silbernitratlösung zu. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und im

braunen Exsikkator getrocknet, da er sich am Licht verfärbt.

0,3066 g Substanz gaben 0,1076 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2AsAg$:	Gefunden:
27,17 % Ag	26,42 % Ag.

Das Dibenzylarsinsaure Ammonium

$(C_6H_5CH_2)_2AsO(ONH_4)$

ist von Paetow nicht erwähnt. Dasselbe ist nicht beständig. Die Lösung zersetzt sich beim Eindampfen in die Komponenten, so daß diese Verbindung nur in Lösung existiert.

Wie schon A. Sachs und Kantorowicz[31] bei der Einwirkung von arseniger Säure auf Grignard-sches Reagens unter anderen Bedingungen verschiedene Verbindungen $[(C_6H_5)_2As]_2O$ oder $(C_6H_5)_3As$ erhielten, so erging es auch mir bei Anwendung von Arsentrichlorid.

Der langsamen Einwirkung der in Aether unlöslichen arsenigen Säure auf Grignard'sches Reagens entspricht ein langsames Zugeben des Arsentrichlorides unter möglichst geringer Erwärmung, während der längeren Einwirkung der arsenigen Säure bei erhöhter Temperatur ein schnelles Zugeben des Arsentrichlorides bei siedendem Aether entspricht.

Ich gab einmal die Arsentrichloridlösung sehr schnell, soweit die Kühlung es erlaubte, in den Kolben und erhielt einen anderen Körper.

---

31) B. 41 (1908), 2767.

Tribenzylarsin.

$(C_6H_5CH_2)_3As$.

Zur Entfernung der etwa gebildeten Säure extrahierte ich das gepulverte Produkt mit verdünnter Natronlauge und wusch mit Wasser nach. Aus Alkohol kristallisiert, erhielt ich schöne weiße, glänzende Nadeln, bei 110° schmelzend; die mittels Natrium von Paetow[32] hergestellte Verbindung schmolz bei 104°. Sie nimmt leicht Brom auf und oxydiert sich beim Liegen in der Wärme zu Benzaldehyd und arseniger Säure. Die sonstigen Eigenschaften stimmten mit den angegebenen überein.

0,1382 g Substanz gaben 0,3687 g CO_2 und 0,0732 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{21}As$:	Gefunden:
72,38 % C	72,76 % C.
6,08 % H	5,92 % H.
21,54 % As	—.

Ich wiederholte den Versuch mehrmals und fand stets meine Beobachtung bestätigt, indem sich mit den Bedingungen auch die Produkte änderten.

Auch mit arseniger Säure (s. o.) stellte ich die Dibenzylarsinsäure dar; in der angegebenen Weise[33] mit verdünnter Essigsäure zersetzt, erhielt ich dieselbe Verbindung, bei 216° schmelzend. Von der angewendeten Menge arseniger Säure (9,6 g) konnte ich 1,707 g wieder isolieren, indem ich den Rückstand mit verdünnter Salzsäure extrahierte und trocken wog. Mithin waren ca. 82,2 % in Reaktion getreten.

---

32) A. 233 (1886), 66.
33) B. 41 (1908), 2767.

Den theoretischen Verlauf der Reaktion fasse ich so auf, daß bei langsamer Einwirkung des Arsentrichlorides eine Addition, bei schneller Einwirkung hingegen eine Substitution stattfindet.

I. $2\,(C_6H_5CH_2MgCl) + AsCl_3 =$
$(C_6H_5CH_2)_2AsCl_3 + MgCl_2 + Mg.$

$(C_6H_5CH_2)_2AsCl_3 + 2H_2O =$
$(C_6H_5CH_2)_2AsO(OH) + 3HCl.$

II. $3\,(C_6H_5CH_2MgCl) + AsCl_3 =$
$(C_6H_5CH_2)_3As + 3MgCl_2.$

Es bildet diese Reaktion die einfachste Darstellung des Tribenzylarsins ohne viele Nebenprodukte.

Die Einwirkung des Wismuttrichlorides auf Benzylmagnesiumchlorid.

Das Trimethylbismutin ist von A. Marquardt[34] aus Zinkmethyl mit Wismutbromid dargestellt und als eine sich sehr leicht oxydierende Verbindung beschrieben worden.

Das Triphenylbismutin wurde zuerst von A. Michaelis und A. Polis[35] aus Brombenzol und Wismutnatrium erhalten. Es schmilzt bei 78°. Die

34) B. 20 (1887), 1517.
35) B. 20 (1887), 55.

Reaktion nach A. Michaelis und Reese versagte. Es gelang nicht aus Brombenzol, Wismutbromid und Natrium das Triphenylbismutin zu erhalten.[36] Leicht erhielten es P. Pfeiffer und Pietsch[37] mittels der Grignard'schen Reaktion aus Phenylmagnesiumbromid und Wismutchlorid.

Die Benzylverbindungen sind unbekannt.

Aus 25 g Benzylchlorid, 4,8 g Magnesiumspähnen und 150 g wasserfreiem Aether stellte ich nach der bei Antimontrichlorid angegebenen Weise das Reagens dar. Hierauf fügte ich 20 g fein gepulvertes wasserfreies Wismutchlorid allmählich hinzu. Obwohl dies am schwächsten von den Chloriden wirkt (Pfeiffer[38]), erwärmte sich der Aether schwach und es bildete sich eine grünliche Lösung.

Nach dem Zersetzen mit Wasser und Absetzen ist die ätherische Schicht noch klar grünlich, beim Ausgießen und Filtrieren entfärbt sie sich gleich und gibt ein gelbliches anorganisches Pulver ab, wohl das Oxyd. Nachdem der Aether abdestilliert war, erhielt ich nur dasselbe Pulver.

Ich wandte auch Wismutbromid an und kam auch hier zu demselben Resultat. Es bildete sich noch Benzylbromid durch Umsetzung in reichlicher Menge, das leicht an seinem die Schleimhäute stark reizenden Geruch erkannt wird.

Die Affinität des Sauerstoffs ist demnach stärker wie die des Benzylradikals zum Wismut.

---

36) B. 20 (1887), 54.
37) B. 37 (1904), 4622.
38) B. 37 (1904), 4620.

Die Einwirkung von Bleichlorid auf Benzylmagnesiumchlorid.

Das Tetramethylblei wurde von Cahours[39] aus Zinkmethyl und Bleinatrium dargestellt; es ist eine farblose Flüssigkeit, bei 160° siedend.

Das Tetraphenylblei wurde von A. Polis[40] aus Brombenzol und Bleinatrium, von P. Pfeiffer und Truskier[41] mittels der Grignard'schen Reaktion erhalten.

Die Darstellung des Tetraphenylbleis aus Phenylmagnesiumbromid und Bleichlorid benutzten Hofmann und Wölfl,[42] um in dem unverbrauchten Bleichlorid die radioaktive Verbindung zu konzentrieren, für sie eine einfache Methode gegenüber den bis dahin gebrauchten Verfahren.

Die Benzylverbindungen waren bisher unbekannt. A. Polis[43] versuchte vergebens das Tetrabenzylblei aus Benzylchlorid und Bleinatrium zu erhalten.

Aus 25 g Benzylchlorid, 5 g Magnesiumspähnen und 150 g wasserfreiem Aether stellte ich, wie bei Antimontrichlorid angegeben, das Reagens her. Hierauf gab ich portionsweise 19,5 g völlig trockenes, fein zerriebenes Bleichlorid hinzu, jedesmal gut durchschüttelnd. Es bildet sich fast momentan eine braune Lösung, welche nach wenigen Minuten als zweite Phase Bleischlamm abscheidet. Ich erwärmte den Kolben noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade, öfters kräftig durchschüttelnd.

---

39) A. 122 (1862), 65.
40) B. 20 (1887), 717.
41) B. 37 (1904), 1126.
42) B. 40 (1907), 2428.
43) B. 20 (1887), 721.

Hierauf versetzte ich mit Wasser und verdünnter Salzsäure. Die gelbe Aetherlösung goß ich durch ein Filter und destillierte zur Hälfte ab; die konzentrierte Lösung ließ ich über verdünnter Salzsäure stehend kristallisieren. Ohne dieselbe schied sich immer braunes Bleisuperoxyd ab.

Es schieden sich bald gelbe Nadeln, dann größere rhombische Kristalle von orangefarbenem Aussehen ab. Einen Schmelzpunkt zeigten sie wie viele Bleiverbindungen nicht und ließen sich am besten unter Wasser aufheben. An der Luft verbrannt, hinterließen sie gelbes Bleioxyd und waren das Tribenzylbleichlorid.

Tribenzylbleichlorid.

$(C_6 H_5 CH_2)_3 Pb Cl.$

Aus verschiedenen Darstellungen lieferten 0,1878 g Substanz 0,3364 g CO_2 und 0,0762 g H_2O; 0,2125 g Substanz mit Schwefelsäure und Salpetersäure abgeraucht 0,1237 g $PbSO_4$; 0,1510 g Substanz nach Carius 0,0390 g AgCl.

Berechnet für $C_{21} H_{21} Cl Pb$:	Gefunden:
48,86 % Pb	48,85 % C.
4,11 % H	4,54 % H.
40,16 % Pb	39,76 % Pb.
6,87 % Cl	6,39 % Cl.

Die Eigenschaft bei der Grignard'schen Reaktion das Chlorid zu bilden, hat das Tetrabenzylblei mit dem

Tetrabenzylzinn (P. Pfeiffer und Schnurmann[44]) und dem Tetrabenzylsilicium von Martin und Kipping[45] gemeinsam. Es sind dieses beständige Verbindungen, ebenso wie ihre Hydroxyde.

Tribenzylbleihydroxyd.

$$(C_6H_5CH_2)_3PbOH.$$

Es wird aus dem Chlorid durch Kochen mit verdünnter Natronlauge erhalten; abfiltriert und auf einer Tonplatte getrocknet, ist es heller wie jenes und oxydiert sich sehr leicht binnen wenigen Minuten zu Benzaldehyd und Bleisuperoxyd.

Die Bildung des Tribenzylbleichlorides und des Hydroxydes ist ebenso wie die Zersetzung aus folgenden Gleichungen ersichtlich:

I. $$3\,C_6H_5CH_2MgCl + 2\,PbCl_2 = (C_6H_5CH_2)_3PbCl + Pb + 3\,MgCl_2.$$

II. $$(C_6H_5CH_2)_3PbCl + NaOH = (C_6H_5CH_2)_3PbOH + NaCl.$$

III. $$(C_6H_5CH_2)_3PbOH + 6\,O = 3\,C_6H_5CHO + PbO_2 + 2\,H_2O.$$

Das fertige Chlorid oxydiert sich in anderer Art:

$$(C_6H_5CH_2)_3PbCl + 2\,O = (C_6H_5CH_2)_2 + C_6H_5CHO + Pb(OH)Cl.$$

Durch Extrahieren mit Aether lassen sich die Komponenten leicht erkennen.

---

44) B. 37 (1904), 321.
45) C. 1909 (1) 1555.

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit welcher man aus dem zweiwertigen Bleichlorid vierwertige organische Bleiverbindungen erhalten kann. Ein analoger Fall besteht bei dem Quecksilberchlorür, welches ebenso leicht zweiwertige Quecksilberverbindungen liefert.

Die Eigenschaft ein Monochlorid zu bilden, hat das Tetrabenzylblei vom Tetramethylblei,[46] während sich das Tetraphenylblei zersetzt,[47] wenn man konz. Salzsäure einwirken läßt und mit Chlor das Dichlorid bildet.

Die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Benzylmagnesiumchlorid.

Das Quecksilberdimethyl ist von Frankland[48] dargestellt worden und bildet eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, welche eingeatmet stark giftig wirkt.

Das Quecksilberdiphenyl, bei 120° schmelzend, wurde zuerst von Dreher und Otto[49] aus Brombenzol und Natriumamalgam dargestellt. P. Pfeiffer und Truskier[50] erhielten es mittels der Grignardschen Reaktion. In geringer Menge bildet es sich aus Brombenzol, Quecksilberchlorid und Natrium in Benzol, entsprechend der Reaktion von A. Michaelis.[51]

Die Benzylverbindungen sind bis auf das Chlorid noch unbekannt gewesen.

---

46) A. 122 (1862), 65.
47) B. 20 (1887), 719.
48) A. 85 (1853), 361.
49) A. 154 (1870), 93
50) B. 37 (1904), 1127.
51) Reese, Inaug.-Dissert., Freiburg 1885, S. 35.

Nach den ersten Versuchen[52] stellte ich aus 20 g Benzylchlorid, 3,8 g Magnesiumspähnen und 130 g wasserfreiem Aether das Reagens her und ließ hierauf 21,4 g trockenes gepulvertes Quecksilberchlorid einwirken. Da mir für die späteren Arbeiten die so erhaltenen Ausbeuten zu gering waren, nahm ich folgende Gewichtsverhältnisse, welche sich als günstig erwiesen.

Ein etwa drei Liter fassender Rundkolben wird in der bei Antimontrichlorid angegebenen Weise mittels Gummischlauch mit dem übrigen Teil der Apparatur verbunden. Es ist ratsam, stets einen Strohkranz unterhalb des Kolbens zu legen, da sich beim Schütteln die Bindungen lösen könnten und man ihn so auch leicht aus der Hand stellen kann.

120 g Benzylchlorid werden durch Zugabe von 22,8 g Magnesiumspähnen (in Portionen von je 5 g) und 250 g wasserfreiem Aether in Benzylmagnesiumchlorid übergeführt. Ein Körnchen Jod dient als Ueberträger. Nachdem die sehr heftige Reaktion zu Ende ist, wird nachgewärmt und fleißig geschüttelt, um möglichst wenig Magnesium übrig zu lassen. — In der Zwischenzeit werden 100 g Quecksilberchlorid in einer Reibschale zerrieben, getrocknet und wieder zerrieben. Nach dem Erkalten des Pulvers im Exsikkator, beschleunigt durch ein Umfüllen in eine trockene Glasschale, wird dieses mittels eines weiten Trichters durch den Tubus des Aufsatzes allmählich eingefüllt. Es findet stets eine Erwärmung statt, welche man vor neuer Zugabe sich erst beruhigen läßt. Nach Möglichkeit sorgt man dafür, daß das Pulver nicht immer auf dieselbe Stelle fällt. Bei einem Verstopfen des Rohr-

52) B. 46 (1913), 64.

ansatzes stößt man mit einem Glasstab durch. Es muß dauernd geschüttelt werden, da sich die Substanz am Kolbenboden festsetzt und so nicht völlig in Reaktion treten kann. Ich versuchte diesem Uebelstand durch Beigabe von trockenem Seesand abzuhelfen, doch erhielt ich dann nicht mehr das gewünschte Produkt, sondern dessen Chlorverbindung. Leichte Glasscherben hatten keinen Zweck, da sie festgehalten wurden.

Nach mehrstündigem Nachwärmen und Schütteln zersetzt man die überschüssige Magnesiumverbindung mit Wasser und verdünnter Salzsäure. Auch gibt man noch 400 g gewöhnlichen Aether zu, um alles Quecksilberdibenzyl, das bereits als solches vorhanden ist, in Lösung zu halten, worauf man die noch warme Aetherlösung filtriert. Nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation, welche durch Abkühlen beschleunigt wird. Nach dem Abfiltrieren und Absaugen engt man den Aether ein und verfährt dann ebenso. Einmaliges Kristallisieren aus Alkohol genügt.

Quecksilberdibenzyl.[53]

$(C_6H_5CH_2)_2Hg.$

Dieses bildet schöne, weiße, spröde prismatische Nadeln, welche in größerer Menge einen Stich ins grünliche haben und bei 111° schmelzen. Das Quecksilberdibenzyl ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Paraffin und fetten Oelen. Schwer

53) B. 46 (1913) 65.

löslich ist es in Ligroin und Petroläther. Auch hat es einen spezifisch süßlichen Geruch, an Dibenzyl erinnernd.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,1304 g Substanz 0,2090 g CO_2 und 0,0524 g H_2O; 0,1882 g Substanz 0,3022 g CO_2 und 0,0754 g H_2O. Mit Kalk (CaO) geglüht, lieferten 0,6110 g Substanz 0,3186 g Hg; aus 0,6432 g Substanz betrug das mit Eisessig bei 170° abgeschiedene Quecksilber 0,3358 g.

Berechnet für $C_{14}H_{14}Hg$:	Gefunden:
43,97 % C	43,71; 43,79 % C.
3,69 % H	4,49; 4,48 % H.
52,34 % Hg	52,15; 52,20 % Hg.

Das Quecksilberdibenzyl hat eine interessante Geschichte. Nachdem Campisi[54] am 13. November 1865 der Pariser Akademie für Wissenschaften eine Notiz einreichte, daß es ihm gelungen sei, das Quecksilberdibenzyl nach einem besonderen Verfahren als Nadeln bei 200° schmelzend zu erhalten, versuchten Dreher und Otto[55] vergebens diese Verbindung analog dem Quecksilberdiphenyl[56] aus Brombenzyl und Natriumamalgam darzustellen; diese bezeichneten schon Campisis Angaben als nicht zutreffend, indem letzterer wohl das Quecksilberdi p-tolyl gemeint haben könne.

A. Michaelis* versuchte es gelegentlich der Untersuchung analoger Quecksilberverbindungen nach

---

54) Compt. rend. 61 (1865) 861.
55) A. 154 (1870) 175.
56) A. 154 (1870) 93.
*) B. 28 (1895) 588.

der Methode zur Darstellung aliphatischer Quecksilberverbindungen durch Schütteln von Benzylchlorid in Essigester mit niedrig prozentigem Natriumamalgam zu erhalten.

Ich selbst fand es infolge der vorliegenden Reihe von Untersuchungen in oben angegebener Weise, ähnlich wie P. Pfeiffer und Truskier* das Quecksilberdiphenyl erhielten, übersah jedoch ein kurzes Referat über „einige gemischte Phosphoniumderivate" von W. J. Pope und Gibson.[57] Bald nach meiner Angabe[58] erschien eine Bemerkung von W. J. Pope,[59] er und Gibson[60] hätten die Verbindung schon vorher auf dieselbe Weise erhalten und bei 104° zum Schmelzen gebracht.

Das Quecksilberdibenzyl hält das Quecksilber locker gebunden, so daß es sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bei 160° in Quecksilber und Dibenzyl zerlegt;

$$(C_6H_5CH_2)_2Hg = (C_6H_5CH_2)_2 + Hg.$$

Mit Dihalogenquecksilber setzt es sich leicht um, so daß man bei Darstellung darauf achten muß, nicht zu viel Chlorid zu erhalten.

$$(C_6H_5CH_2)_2Hg + HgCl_2 = 2\,(C_6H_5CH_2)HgCl.$$

---

*) B. 37 (1904) 1127.
57) C. 1912 (2) 428.
58) B. 46 (1913) 65.
59) B. 46 (1913) 352.
60) Trans. soc. London 101 (1912) 735.

Die substituierten Halogenprodukte verhalten sich verschieden in der Kristallisation aus Benzol und Alkohol, hierdurch eine leichte Trennung ermöglichend. Während das Quecksilberdibenzyl nicht aus Benzol kristallisiert, selbst bei noch so konzentrierter Lösung, dagegen leicht auf Zusatz von etwas Petroläther ebenso wie aus reinem Toluol in den bekannten Nadeln bei 111° schmelzend erscheint, kristallisiert das Quecksilberbenzylchlorid sehr leicht in schönen Tafeln aus Benzol, dagegen schwieriger aus Alkohol bei 104° schmelzend.

Ich erhielt das Quecksilberdibenzyl niemals in Platten oder Blättchen; wenn ich nun in W. J. Popes[61] Bericht lese: „The mercury Dibenzyl is extracted with benzene (Benzol), the benzene extract evaporated, and the residue crystallised from boiling benzene after washing with ether“: und „Mercury Dibenzyl crystallises from benzene in thin, lustrous, doubly-refracting plates, melting at 104°“, so muß ich annehmen, daß sich durch das Auskochen mit Benzol, einem Verfahren, welches wohl bei dem Quecksilber p-tolylbromid[62] sehr angebracht ist, das Quecksilberdibenzyl mit dem überschüssigen Quecksilberchlorid zum Quecksilberbenzylchlorid vom Schmelzpunkt 104° umgesetzt hat und dieses vorliegt.

In der Tat erfolgt die Darstellung dieser Verbindung in dieser Weise im Reagenszylinder. Die analoge Phenylverbindung wird nur durch Chlor oder durch Quecksilberchlorid unter Druck im Rohr,[63] also nicht durch Umsetzung ohne weiteres erhalten.

---

61) Trans. soc. London 101 (1912) 735.
62) Trans. soc. London 101 (1912) 736.
63) A. 154 (1870) 112.

Es gelang mir nicht eine Quecksilberbestimmung nach Carius auszuführen. 0,4 g Substanz sprengte mir zweimal das Rohr, während die Hälfte dieser Substanzmenge nur schlechte Resultate gab. Mit Kalk und Eisessig erhielt ich dagegen richtige Bestimmungen.

Erwähnt sei noch, daß Purvis und Cleland[64] die von Pope und Gibson beschriebene Verbindung als Quecksilberdibenzyl zu ihren Durchlässigkeitsversuchen im Absorptionsspektrum benutzten; dieses sind Angaben, welche nun korrigiert werden müssen.

Man hüte sich, öfters von der alkoholischen oder ätherischen Lösung auf die Haut zu bringen. Sie ruft schmerzhafte panaritienartige Entzündung mit Blasenbildung hervor, worauf dann ein Abblättern der äußersten Hautschicht erfolgt. Die von Ladenburg[65] beschriebenen und auch von mir beobachteten Eigenschaften des Quecksilberdiphenyls empfand ich hier weniger.

Quecksilberbestimmungen.

Die Quecksilberbestimmung mit Kalk führte ich wie folgt aus:

Ein etwa 50 ccm langes ca. 15 mm weites Rohr aus nicht zu hartem Glas wird einseitig zugeschmolzen. Die in einem Stöpselröhrchen abgewogene Substanz wird mit gepulvertem Kalk gemischt und in das Rohr, welches am zugeschmolzenen Ende eine Schicht grobes Kalkpulver enthält, ohne Verlust eingefüllt. Hierauf folgt nun wieder eine Schicht groben Pulvers, ähnlich

64) Trans. soc. London 101 (1912) 1519. C. 1912 (2) 1557.
65) A. 173 (1884) 151 Anm.

wie ein Verbrennungsrohr für die Elementaranalyse beschickt wird. Die Länge der Füllung ist ca. 25 cm. Das durch eine Asbestnetzhülle geschützte Rohr wird 30 cm weit in einen Verbrennungsofen gelegt; das freie Ende sieht heraus und wird mit Watte innen und außen vollkommen blank gerieben. Man erhitzt gleichmäßig das ganze Rohr, worauf bald das Quecksilber, Dibenzyl und Feuchtigkeit in die kalt gebliebene Verlängerung destillieren. Nach $^1/_2$—$^3/_4$ stünd. kräftigen Erhitzen bringt man einen Feilstrich an und sprengt mit einem heißen Glasstab ab. Das Rohr wird in ein gewogenes Kölbchen entleert und mit Alkohol und Aether nachgespült. Das Quecksilber wird ebenso gewaschen. Sowohl das Kölbchen, wie das Rohrstück werden im Schwefelsäureexsikkator, in welchem ein Schälchen Quecksilber steht, getrocknet und dann gewogen. Mit einer Federfahne entfernt man die kleinen Quecksilberkügelchen aus dem Rohr und wägt nochmals. Die Summe gibt die Gesamtmenge des gefundenen Metalls. —

Eine weit einfachere Methode für solche Quecksilberverbindungen fand ich gelegentlich eines Versuches, das Quecksilberbenzylacetat herzustellen. Durch die Verseifung und Abspaltung der Reste gelingt eine bequeme Bestimmung. In einem Einschmelzrohr wird die Substanz 2—3 Stunden mit Eisessig auf 170° erhitzt, stabilere Verbindungen erfordern 250°. In einem kleinen Winkel nach aufwärts gelagert, sammelt sich das Quecksilber in großen Kugeln am Boden und läßt sich leicht umfüllen. Es wird auch mit Alkohol, Aether gewaschen und gewogen.

Quecksilberbenzylchlorid.

$C_6H_5CH_2.Hg.Cl$.

Es wurde zuerst von Khotinsky und Melamed[66] aus Benzylborsäure und Quecksilberchlorid erhalten. Dargestellt wird es aus 2,8 g Quecksilberdibenzyl und 2 g Quecksilberchlorid durch Erwärmen in Alkohol oder besser Benzol. Es ist wie auch das Bromid und Jodid in Alkohol Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig löslich. Schwer löslich ist es in Ligroin und Petroläther. Die Kristalle der Halogenderivate stellen fettig glänzende, weiße Blättchen dar, wie sich auch die Halogenderivate der anderen Quecksilberverbindungen z. B. des Quecksilberphenyls und -p-tolyls immer als Blättchen erweisen.

Das Chlorid schmilzt bei 104°.

0,3202 g Substanz gaben 0,1418 g AgCl.

Berechnet für C_7H_7ClHg:	Gefunden:
10,86 % Cl.	10,96 % Cl.

Zum Unterschied der analogen Phenylverbindungen[67] reagieren die Dihalogenquecksilberverbindungen ohne Druck mit dem Quecksilberdibenzyl, weil hier das negative Halogen eine größere Affinität zum Quecksilber hat wie der positive Benzylrest. — Die Schmelzpunkte der Benzylquecksilberhalogenderivate liegen in der Nähe des Quecksilberdibenzyls, während sie sonst 130—150° höher wie diejenigen der Muttersubstanzen liegen. Während sich die Phenylverbindung

66) B. 42 (1909) 3094.
67) A. 154 (1870) 108—112.

sublimieren läßt, zersetzt sich das Benzylquecksilberchlorid beim trockenen Erhitzen auf ca. 190° in Hg, Hg Cl, $C_6H_5CH_2Cl$ und $(C_6H_5CH_2)_2$. Außerdem bleibt ein geringer harziger Rückstand.

$$C_6H_5CH_2HgCl = C_6H_5CH_2Cl + Hg.$$

$$2\,C_6H_5CH_2HgCl = (C_6H_5CH_2)_2 + 2\,HgCl.$$

Durch naszierenden Wasserstoff zerfällt das Chlorid nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5CH_2 . HgCl + H_2 = (C_6H_5CH_2)_2Hg + Hg + 2\,HCl.$$

Das Quecksilberphenylchlorid wird auch noch durch Schwefelammonium zu Quecksilberdiphenyl reduziert.

Dreher und Otto[68] bezeichneten die Umsetzung der Quecksilberaryle mit Quecksilbersalzen als eine allgemeine Reaktion und sie ist es auch, wenn ein negativer Rest an die Stelle eines positiven Restes treten soll.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!Hg + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!Hg = \begin{matrix} 2\,C_6H_5CH_2 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!Hg.$$

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!Hg + \begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\!\!>\!Hg = \begin{matrix} 2\,C_6H_5CH_2 \\ CN \end{matrix}\!\!>\!Hg.$$

Anders liegen aber die Verhältnisse, wenn man zwei positive Reste gegeneinander austauschen will. Quecksilberdiphenyl und -dibenzyl gaben in molekularen Mengen zusammengebracht, keinen einheitlichen Körper.

---

68) J. pr. (2) 1 (1870) 180.

Um genau festzustellen, ob auch eine wirkliche Substitution oder nur eine Addition beider Verbindungen von dem Typus

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!Hg\,.\,Hg\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

vorliegt, führte ich folgende Molekulargewichtsbestimmung mittels Gefrierpunkterniedrigung nach Beckmann aus. Eisessig erwies sich als nicht brauchbar, weshalb ich Benzol nahm.

$$M = e\,.\,\frac{a}{T_0 - T_1}\,.$$

M = Molekulargewicht.
e = molekulare Gefrierpunkterniedrigung.
= 51 für Benzol.
a = Prozentgehalt der Lösung.
T_1 = beobachtete Temperatur.
T_0 = beobachtete Temperatur des Lösungsmittels.

0,4210 g Substanz auf 25 g Benzol oder 1,6840 g Substanz auf 100 g Benzol ergaben mit einem Beckmannthermometer in $^1/_{100}$ C:

im Mittel T_0	T_1
166	140

$T_0 - T_1 = 0{,}26^0$

$$M = 51\,.\,\frac{1{,}684}{0{,}26} = 330{,}3\,.$$

Berechnet für $(C_7H_7ClHg)_1$:	Gefunden:
326,5.	330,3.

Quecksilberbenzylbromid.

$C_6 H_5 CH_2 . Hg Br.$

Es bildet sich durch Kochen von 2,1 g Quecksilberdibenzyl mit 2,0 g Quecksilberbromid in alkoholischer Lösung und schmilzt bei 119°. Die Lösungsverhältnisse sind die gleichen wie bei dem Chlorid.

0,3397 g Substanz gaben 0,1716 g Ag Br.

Berechnet für $C_7 H_7 Br Hg$:	Gefunden:
21,54 % Br.	21,50 % Br.

Quecksilberbenzyljodid.

$C_6 H_5 CH_2 . Hg J.$

Man erhält es durch Kochen von 1,68 g Quecksilberdibenzyl mit 2,0 g Quecksilberbijodid in alkoholischer Lösung. Die Blättchen schmelzen bei 117° und lösen sich wie das Chlorid. Am Licht färbt es sich je nach der Einwirkung hellgelb bis braun, sieht aber vorsichtig behandelt weiß aus.

Dieselbe Verbindung habe ich aus dem Quecksilberdibenzyl durch Jod erhalten, doch ist es unratsam so zu verfahren, da das entstehende Benzyljodid die Schleimhäute stark reizt und die Arbeit damit äußerst erschwert.

$$Hg\begin{matrix}\diagup C_6 H_5 CH_2 \\ \diagdown C_6 H_5 CH_2\end{matrix} + J_2 = Hg\begin{matrix}\diagup C_6 H_5 CH_2 \\ \diagdown J\end{matrix} + C_6 H_5 CH_2 J .$$

Nimmt man die doppelte Menge Jod, so scheidet sich das Quecksilberbijodid in schönen roten Kristallen aus

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!Hg + 2\,J_2 = HgJ_2 + 2\,C_6H_5CH_2J\,.$$

0,1566 g Substanz gaben 0,0882 g Ag J.

Berechnet für C_7H_7JHg:	Gefunden:
30,36 % J.	30,44 % J.

Quecksilberbenzylacetat.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ CH_3COO \end{matrix}\!\!>\!Hg\,.$$

Die zweite allgemeine Reaktion ist die Einwirkung der freien Fettsäuren auf die Quecksilberverbindungen.[69]

z. B. $\begin{matrix} (C_6H_5) \\ (C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!Hg + CH_3CO\,OH = C_6H_6 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3CO\,O \end{matrix}\!\!>\!Hg\,.$

Ich versuchte so zu dem Benzylquecksilberacetat zu gelangen. Mit Eisessig und Essigsäureanhydrid konnte ich durch Kochen keine Einwirkung erzielen. Das Reaktionsgemenge im Rohr in dem Wasserbade gekocht, hatte keinen Erfolg. Das Rohr im Ofen auf 160—170° erhitzt, hatte eine Abspaltung des Quecksilbers und Verseifung beider Reste zur Folge. Es reagierten also immer beide Benzylgruppen, indem sich Toluol, Essigsäurebenzylester, Dibenzyl und metalli-

69) A. 154 (1870) 118.

sches Quecksilber bildeten. Durch Destillation aus einem Fraktionierkölbchen lassen sich die Komponenten gut erkennen.

I. $$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!Hg + \begin{matrix} H \\ | \\ O\,OC\,.\,CH_3 \end{matrix} =$$

$$C_6H_5CH_3 + CH_3CO\,O\,CH_2C_6H_5 + Hg\,.$$

II. $$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!Hg = (C_6H_5CH_2)_2 + Hg\,.$$

Diese Zersetzung benutzte ich zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers.

Leicht erhielt ich das Quecksilberbenzylacetat durch Umsetzung von 2 g Quecksilberdibenzyl mit 1,65 g Quecksilberdiacetat in alkoholischer Lösung. Man erwärme vorsichtig, damit sich nicht Quecksilberoxyd abscheidet und lasse dann kristallisieren.

In langen vollkommen weißen Nadeln scheidet sich das Acetat ab, bei 126° schmelzend. Es löst sich ebenso wie das Chlorid.

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,1556 g Substanz 0,1763 g CO_2 und 0,0454 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2Hg$:	Gefunden:
30,85 % C	30,90 % C.
2,88 % H	3,28 % H.
57,13 % Hg	—
9,14 % O	—.

Diese Verbindung läßt sich auch aus Quecksilberbenzyljodid und Silberacetat erhalten.

$$C_6H_5CH_2HgJ + CH_3COOAg = \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ CH_3COO \end{matrix}\!\!>\!Hg + AgJ.$$

Trocken erhitzt, zerfällt sie in Essigsäureanhydrid, Dibenzyl und Quecksilber.

Nicht so leicht wie bei den vorhergehenden Verbindungen findet die Umsetzung bei dem Cyanid und Rhodanid statt.

Quecksilberbenzylcyanid.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ CN \end{matrix}\!\!>\!Hg.$$

Es wird dargestellt, indem man 2 g Quecksilberdibenzyl mit 1,32 g Quecksilbercyanid und 10 ccm Alkohol 2 Stunden lang im Rohr auf 130° erhitzt. Den Rückstand kristallisiert man aus Benzol und Petroläther. Es löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, ist löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform und schwer löslich in Ligroin und Petroläther.

Das Quecksilberbenzylcyanid bildet weiße feine Nadeln, welche bei 124° schmelzen und beim Reiben leicht elektrische Erscheinungen zeigen.

0,1198 g Substanz lieferten 0,1332 g CO_2 und 0,0281 g H_2O.

Berechnet für C_8H_7NHg:	Gefunden:
30,27 % C	30,32 % C.
2,22 % H	2,62 % H.
63,07 % Hg	—
4,42 % N	—.

Quecksilberbenzylrhodanid.

$$C_6H_5CH_2 \\ CNS > Hg.$$

2 g Quecksilberdibenzyl werden mit 1,65 g Quecksilberrhodanid und 10 ccm Alkohol 2 Stunden im Rohr auf 130° erhitzt. Der kristallinisch erstarrte Rückstand hat eine grünliche Farbe angenommen und zeigt eine kleine Menge ausgeschiedenen Quecksilbers. Er hat den Geruch eines schwefelsubstituierten Alkohols angenommen.

In heißem Alkohol gelöst und filtriert, erhält man weiße bis gelbliche Blättchen, welche bei 82° schmelzen. Trocken erhitzt gaben sie braune Dämpfe und einen penetranten Geruch. 0,1677 g Substanz gaben 0,1699 g CO_2 und 0,0340 g H_2O.

Berechnet für C_8H_7NSHg:	Gefunden:
27,50 % C	27,63 % C.
2,02 % H	2,27 % H.
57,28 % Hg	—
4,01 % N	—
9,19 % S	—.

Dreher und Otto[70] erhielten aus Quecksilberdiphenyl durch Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Verbindung, die bei 151° schmolz und der sie folgende Formel zuschrieben:

$$C_6H_5HgO \\ H > O.$$

---

70) A. 154 (1870) 125.

Später korrigierte Otto[71] seine Angaben, indem er bei einer zweiten Arbeit das Chlorid (C_6H_5HgCl) erhielt, intermediär vielleicht das Hydroxyd.

In analoger Weise verfahrend, kochte ich das Quecksilberdibenzyl mit einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung, nahm jedoch nicht die organische Substanz im Ueberschuß, sondern entfernte das überschüssige Permanganat mit käuflichem Wasserstoffsuperoxyd. Nach dem Filtrieren setzte ich verdünnte Salzsäure zu, wodurch die Verbindung als weißer Niederschlag ausfiel; aus verdünnter Salpetersäure kristallisiert, erwies sie sich durch die Eigenschaften und den Schmelzpunkt 120° als Benzoësäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!Hg + 6\,O = 2\,C_6H_5CO\,OH + H_2O + HgO\,.$$

Gegen Reduktionsmittel, z. B. Zink und Salzsäure, ist das Quecksilberdibenzyl beständig. Ich konnte ebenso wie beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure keine Einwirkung feststellen.

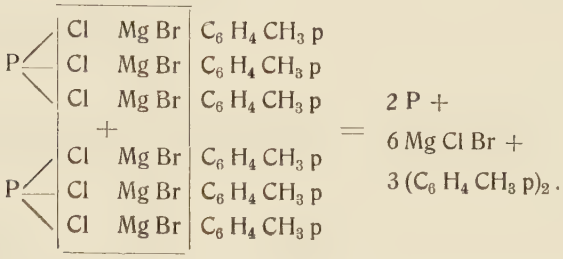
Die Einwirkung von Quecksilberchlorid und Bleichlorid auf p-Tolylmagnesiumbromid.

Nachdem schon P. Abel[72] das ganz abweichende Verhalten des Phosphortrichlorides gegen p-Tolylmagnesiumbromid zeigte, indem sich der Gesamtphosphor orangegelb ausschied und die übrigen Teile sich

---

71) J. pr. (2) 29 (1884) 136.
72) Inaug.-Diss. Rostock 1909.

wie folgt aneinanderschlossen, Di-p-tolyl und Magnesiumdihalogen bildend:



versuchten Pope und Gibson[73] vergebens das Quecksilberdi-p-tolyl, welches leicht nach der Methode von Dreher und Otto[74] aus p Bromtoluol und Natriumamalgam erhalten wird, nach der Methode von Grignard darzustellen. Sie fanden, daß sich hier p Tolylquecksilberbromid gebildet habe.

Ich wiederholte es vergleichswegen in derselben Art,[73] indem ich aus 12 g p Bromtoluol, 1,7 g Magnesiumspähnen und 100 ccm wasserfreiem Aether durch mehrstündiges Erwärmen das Reagens herstellte. Hierauf gab ich 9,5 g gepulvertes trockenes Qecksilberchlorid allmählich hinzu. Es klebt hier nichts am Kolbenboden fest wie beim Quecksilberdibenzyl, das Schütteln bedeutend erleichternd. Das Reaktionsprodukt bleibt nur in geringer Menge im Aether gelöst, es scheidet sich fast alles aus im Gegensatz zu Quecksilberdiphenyl und -dibenzyl. Es ist deshalb notwendig, den Rückstand im Kolben mit Benzol auszu-

73) Trans. soc. London 101 (1912) 736.
C. 1912 (2) 428.
74) A. 154 (1870) 171.

kochen, aus welchem p Tolylquecksilberbromid in weißen Blättchen, bei 230° schmelzend, kristallisiert.

0,1774 g Substanz gaben 0,0883 g Ag Br.

Berechnet für C_7H_7BrHg:	Gefunden:
21,54 % Br	21,18 % Br.

Das p-Tolylmagnesiumbromid reagiert hier nicht in der regulären Weise:

$$2\ p\,C_6H_4CH_3MgBr + HgCl_2 = (p\,C_6H_4CH_3)_2Hg + 2\,MgClBr.$$

sondern abweichend:

$$p\,C_6H_4CH_3\overset{\longleftarrow}{\underset{\longrightarrow}{MgBr + HgCl_2}} = MgCl_2 + p\,C_6H_4CH_3HgBr$$

Hätte eine sekundäre Umsetzung wie bei dem Quecksilberbenzylchlorid stattgefunden, so hätte nicht das Bromid, sondern das Chlorid entstehen müssen. — Nach Hilpert und Grüttner[75] kann man auf demselben Wege die analoge Phenylverbindung erhalten.

Da mir einmal die Darstellung des Tetrabenzylbleis nicht glückte und ich das abweichende Verhalten des p-Tolylmagnesiumbromides in einigen Fällen kannte, so untersuchte ich die Einwirkung von Bleichlorid auf dasselbe.

Aus 12 g p-Bromtoluol, 1,7 g Magnesiumspähnen und 100 g wasserfreiem Aether stellte ich das Reagens

75) B. 46 (1913) 1686.

her. In dieses trug ich 9,8 g völlig trockenes Bleichlorid ein. Die Lösung wurde zuerst braun und schied dann schwarzen Bleischlamm ab. Nach dem Zersetzen mit Wasser kochte ich mit Benzol aus. Beim Abdampfen behielt ich ein körniges Gemenge, welches aus Chloroform und Alkohol kristallisiert, kleine, harte, hellgelbe Oktaeder darstellte. Einen Schmelzpunkt hatten sie nicht und lösten sich leicht in Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol und Aether.

0,1660 g Substanz ergaben 0,3176 g CO_2 und 0,0640 g H_2O; 0,1886 g Substanz mit Schwefelsäure und Salpetersäure abgeraucht 0,1150 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{42}H_{42}OPb_2$:	Gefunden:
51,61 % C	52,18 % C.
4,34 % H	4,31 % H.
42,41 % Pb	41,65 % Pb.
1,64 % O	—.

Die Reaktion verlief hier analog der Bildung des Tribenzylbleichlorids und des Tribenzylsiliciumchlorids nach Martin und Kipping,[76] indem sich aus dem Chlorid das Hydroxyd und Anhydrid bildete

$$2\,(p\,C_6H_4CH_3)_3Pb\,Cl + 2\,H_2O = 2\,(p\,C_6H_4CH_3)_3Pb\,(OH) + 2\,H\,Cl.$$

$$2\,(p\,C_6H_4CH_3)_3Pb\,(OH) = \begin{matrix}(p\,C_6H_4CH_3)_3Pb\\(p\,C_6H_4CH_3)_3Pb\end{matrix}\!\!>O + H_2O.$$

76) C. 1909 (1) 1555.

Erwähnt sei noch, daß in regulärer Reaktion von Sachs und Kantorowicz[77] das Tri-p-tolylarsin, von R. Stilp[78] das Tri-p-tolylbismutin und von P. Pfeiffer und Heller[79] das Tri-p-tolylstibin erhalten worden sind.

---

77) B. 41 (1908) 2769.
78) Inaug.-Dissert. Rostock 1910.
79) B. 37 (1904) 4622.

Zweiter Teil.

Ueber die Einwirkung von Quecksilberdibenzyl auf anorganische Chloride.

Die Einwirkung von Quecksilberdibenzyl auf Phosphortrichlorid.

Obwohl viele aromatische Chlorphosphine und zahlreiche Derivate derselben dargestellt worden sind, waren bisher die Benzylchlorphosphine, welchen die auf anderen Wegen erhaltenen Säuren entsprachen, noch nicht bekannt. Ihre Untersuchung liegt vorliegendem Kapitel zu Grunde.

Seit Thénard[80] 1846 das Trimethylphosphin in dem Reaktionsprodukte von Phosphorcalcium und Chlormethyl entdeckte, war man unablässig bemüht, brauchbare Methoden für die Darstellung der tertiären Phosphine wie der Chlorphosphine zu finden. Das erste allgemeine Verfahren für tertiäre Phosphine fanden A. Cahours und A. W. Hofmann[81] in der Einwirkung von Zinkalkyl auf Phosphortrichlorid. Hofmann[82] verwendete hierauf quaternäres Phosphoniumjodid mit Benzylchlorid und Zinkoxyd zur Darstellung des primären und sekundären Benzylphosphins.

80) Compt. rend. 25, 892.
81) Compt. rend. 41, 831.
82) B. 5 (1872) 100.

Brauchbare Methoden zur Darstellung aromatischer Phosphine wurden aber erst durch A. Michaelis gefunden, indem er im Jahre 1873 Phosphortrichlorid und Benzol im Dampfzustand in dem Phosphenylapparat[83] auf einander einwirken ließ und später die Umsetzung von Halogenarylen und Phosphortrichlorid mit Natrium (siehe S. 23) entdeckte.[84]

Im sogenannten Phosphenylapparat wurde in der genannten Weise in kontinuierlichem Kreislauf eine tägliche Ausbeute von 100 g Phenylchlorphosphin erzielt. Nach einer Angabe von W. J. Pope und Gibson[85] aus letztem Jahre wird diese Ausbeute auf 140 g vergrößert, wenn man gleichzeitig einen Strom von trockener Kohlensäure durch den Apparat leitet.

$$C_6H_5 + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HCl.$$

Mittels des so erhaltenen Phosphenylchlorides als Ausgangsmaterial wurden nun von A. Michaelis und seinen Schülern die grundlegenden Untersuchungen über aromatische Phosphorverbindungen ausgeführt.

Ein zweites Verfahren, die von A. Michaelis und Panek[86] modifizierte Friedel-Crafts-Synthese, eignet sich besser zur Darstellung der Homologen. Sie besteht in der Einwirkung von Phosphortrichlorid bei längerem Kochen auf den Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

$$C_6H_5CH_3 + PCl_3 = C_6H_4CH_3PCl_2 + HCl.$$

83) A. 181 (1876) 283.
84) B. 15 (1882) 1610.
85) Trans. soc. London 101 (1912) 735.
86) A. 212 (1882) 203.

Die dritte Methode, welche von allgemeiner Verwendbarkeit ist, beruht auf der Wechselwirkung von Quecksilberdiaryl und Phosphortrichlorid unter Druck und erhöhter Temperatur. Meist bildet sich als Nebenprodukt ein substituiertes Quecksilberchlorid, welches die Hälfte Aryl gebunden hält.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!Hg + P\,Cl_3 = \begin{matrix} C_6H_5\,P\,Cl_2 + \\ C_6H_5\,Hg\,Cl\,. \end{matrix}$$

Die sekundären Chlorphosphine werden nach Broglie[87] und Dörken[88] durch Erhitzen der primären Chlorphosphine für sich im Rohr oder mit Quecksilberdiaryl[89] dargestellt.

$$2\,C_6H_5\,P\,Cl_2 = (C_6H_5)_2\,P\,Cl + P\,Cl_3.$$

$$C_6H_5\,P\,Cl_2 + (C_6H_5)_2\,Hg = (C_6H_5)_2\,P\,Cl + C_6H_5\,Hg\,Cl.$$

Die tertiären Phosphine werden, wie ich der Vollständigkeit wegen hier angeben will, erstens aus Chlorphosphin, Brombenzol und Natrium in Aether nach A. Michaelis und Gleichmann,[90]

$$C_6H_5\,P\,Cl_2 + 2\,C_6H_5\,Br + 4\,Na = (C_6H_5)_3\,P + 2\,Na\,Br + 2\,Na\,Cl.$$

zweitens nach A. Michaelis und Reese[91] aus

87) B. 10 (1877) 628.
88) B. 21 (1888) 1505.
89) A. 207 (1881) 208.
90) B. 15 (1882) 802.
91) B. 15 (1882) 1610.

Phosphortrichlorid, einem Halogenkohlenwasserstoff und Natrium in Aether

$$3\,C_6H_5Br + PCl_3 + 6\,Na = (C_6H_5)_3P + 3\,NaBr + 3\,NaCl,$$

und drittens nach A. W. Hofmann modifiziert aus sekundären Chlorphosphinen und Zinkmethyl dargestellt; so erhielten z. B. A. Michaelis und Link[92] das Diphenylmethylphosphin. Diese dritte Methode eignet sich ebenso wie die erste zur Darstellung gemischter tertiärer Phosphine.

$$2\,(C_6H_5)_2PCl + (CH_3)_2Zn = 2\,(C_6H_5)_2PCH_3 + ZnCl_2.$$

Viertens können die tertiären Phosphine auch nach der Grignard'schen Synthese[93] (Seite 23) erhalten werden.

$$3\,C_6H_5MgBr + PCl_3 = (C_6H_5)_3P + 3\,MgClBr.$$

A. Michaelis und Lange[94] untersuchten die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Toluol im Phosphenylapparat[95] d. h. beim Durchleiten beider durch ein glühendes Porzellanrohr. Sie erhielten in der Hauptsache Stilben und Dibenzyl, indem Kondensation in der Seitenkette stattfand, während Benzylchlorphosphin gar nicht und nur wenig Tolylchlorphosphin gebildet

92) A. 207 (1881) 208.
93) B. 37 (1904) 4620.
94) B. 8 (1875) 1313.
95) A. 181 (1876) 283.

wurde. Letzteres wurde mittels der daraus entstehenden Säure nachgewiesen und später von A. Michaelis[96] als das m-Tolylchlorphosphin identifiziert. Bei Xylol trat eine ähnliche Reaktion ein.

$$6\,C_6H_5CH_3 + 4\,PCl_3 = (C_6H_5CH)_2 + 12\,HCl + 4\,P.$$

$$6\,C_6H_5CH_3 + 2\,PCl_3 = 3\,(C_6H_5CH_2)_2 + 6\,HCl + 2\,P.$$

$$C_6H_5CH_3 + PCl_3 = (C_6H_4CH_3)PCl_2 + HCl.$$

Die zweite Methode nach Friedel-Crafts gibt zwar gute Ausbeute an p-Tolylchlorphosphin,[97] aber kein Benzylchlorphosphin, weil nach dieser Reaktion immer eine Substitution im Benzolkern stattfindet.

Als dritte der oben angegebenen Methoden bleibt die Darstellung durch Einwirkung von Quecksilberdibenzyl auf Phosphortrichlorid, welche wohl geeignet ist, aber bisher durch das Fehlen der Quecksilberverbindung (siehe S. 41) nicht angewendet werden konnte. Sie ist der einzige Weg das Benzylchlorphosphin zu erhalten, aber unbequem durch die Darstellung der Quecksilberverbindung, hier noch mehr wie bei der Phenylreihe (A. Michaelis und Gräff[98]).

Das Quecksilberdibenzyl stellte ich nach der auf Seite 39 beschriebenen Art dar. Aus Alkohol kristallisiert, trocknete ich es im Schwefelsäureexsikkator. Je 10 g desselben schloß ich mit 20 g Phosphortrichlorid im Rohr ein und erhitzte 8–10 Stunden auf 180°. Da sich das Benzylquecksilberchlorid bei 190° zersetzt, darf

---

96) A. 293 (1896) 304.
97) A. 212 (1882) 203.
98) B. 8 (1875) 923.

diese Temperatur nicht überschritten werden und müssen die Rohre des Tages über im Ofen liegen, um eine genaue Kontrolle der Temperatur zuzulassen. Der Rohrinhalt färbt sich dann braun. — Ein Kochen des Quecksilberdibenzyls mit Phosphortrichlorid unter gewöhnlichem Druck bleibt ohne Einwirkung.

Beim Oeffnen des Rohres konnte ich keinen merklichen Druck feststellen. Der Inhalt war vollkommen weiß blättrich-kristallinisch erstarrt und enthielt die Flüssigkeit aufgesogen. Ich gab noch eine Portion Phosphortrichlorid zu und rührte durch. Nach dem Absetzen goß ich die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter in einen Fraktionskolben und extrahierte noch einmal unter Umrühren die Kristallmasse mit etwas Phosphortrichlorid, welches mit dem anderen vereinigt wurde. Die Kristalle stellten aus Alkohol kristallisiert, das bei 104° schmelzende Benzylquecksilberchlorid dar.

Das überschüssige Phosphortrichlorid, als Lösungsmittel, destillierte ich bis 140° ab und behielt eine schwere Flüssigkeit zurück. Eine Vorlage, mit dem Abzug verbunden, schützt vor den Dämpfen des mit der Luft in Berührung gebrachten Chlorides.

Die Flüssigkeit destillierte ich aus einem kleinen Kölbchen unter vermindertem Druck, da sich bei 190° das Benzylquecksilberchlorid zersetzt, Verunreinigungen abgebend. Mittels eines Sandbades heizte ich an und destillierte im trockenen Kohlensäurestrom den Anteil von 115—180° bei 23 mm möglichst schnell über. Meist wird etwas einer Quecksilberverbindung überrissen, welche sich aber leicht absetzt. Die überstehende klare Flüssigkeit wird nochmals destilliert; unter 23 mm geht bei 125° eine farblose schwere Flüssigkeit über, das Monobenzylchlorphosphin, welches sich wie

alle Chlorphosphine vom Phosphortrichlorid ableitet, indem ein Chloratom desselben durch Benzyl ersetzt ist.

$$(C_6H_5CH_2)_2Hg + PCl_3 = C_6H_5CH_2PCl_2 + C_6H_5CH_2HgCl.$$

Monobenzylchlorphosphin.

$C_6H_5CH_2PCl_2$.

Unter gewöhnlichem Druck siedet es unter schwacher Bräunung bei 235°. Es zeigt den charakteristischen Geruch der Chlorphosphine und löst sich in Benzol und Aether. Beim Abkühlen auf — 10° erstarrt es nicht.

0,2242 g Substanz gaben 0,3277 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_7Cl_2P$:	Gefunden:
36,75 % Cl	36,16 % Cl.

Monobenzylphosphinige Säure.

$C_6H_5CH_2P(OH)_2$.

Mit Wasser erhält man aus dem Monobenzylchlorphosphin die Monobenzylphosphinige Säure[99] als farblose, sirupdicke, sauer reagierende Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Wasser etwas Monobenzylphosphin liefert, ähnlich wie die phosphorige Säure, welcher sie entspricht, Phosphorwasserstoff gibt.

$$C_6H_5CH_2PCl_2 + 2H_2O = C_6H_5CH_2P\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ O(OH)\end{matrix} + 2HCl.$$

$$3C_6H_5CH_2P(OH)_2 = 2C_6H_5CH_2PO(OH)_2 + C_6H_5CH_2PH_2.$$

$$4P(OH)_3 = 3PO(OH)_3 + PH_3.$$

Das Phosphin ist leicht am Geruch zu erkennen. — Die drei Benzylphosphinsäuren sind zuerst von Letts und Blake,[99] als sie das Tribenzylphosphin suchten, dargestellt worden.

Monobenzylphosphintetrachlorid.

$C_6H_5CH_2PCl_4$.

Man erhält dasselbe aus dem Monobenzylchlorphosphin durch Leiten von trockenem Chlor auf die Oberfläche des gekühlten Phosphins, welches unter starker Wärmeentwicklung zwei Chloratome addiert.

$$C_6H_5CH_2PCl_2 + Cl_2 = C_6H_5CH_2PCl_4.$$

Es bildet eine gelbe Masse, welche an der Luft stark raucht und schnell Feuchtigkeit anzieht, dem Phosphorpentachlorid sehr gleichend. Löst man das Monobenzylchlorphosphin in wenig Benzol oder Ligroin und leitet trockenes Chlor ein, so erhält man ein feines gelbes Kristallmehl, welches unter einem Uhrglas auf einer Tonplatte abgesaugt bei 121° schmilzt. Für sich

99) Beilstein IV, 1663, 1164.
Trans. soc. Edinb. 35 (2) (1889) 609— 619.

trocken erhitzt sublimiert das Monobenzylphosphintetrachlorid kristallinisch. In wenig Wasser eingetragen zischt es auf, das Monobenzylphosphinoxychlorid gebend, welches sich am Boden des Gefäßes sammelt. Nimmt man mehr Wasser, so bleibt die dann gebildete Monobenzylphosphinsäure gelöst.

Monobenzylphosphinoxychlorid.

$C_6H_5CH_2PO Cl_2$.

Es bildet eine schwere, farblose Flüssigkeit, welche sich sowohl mit wenig Wasser, wie mittels schwefliger Säure nach A. Michaelis und Kammerer[100] aus dem Tetrachlorid bildet.

$$C_6H_5CH_2PCl_4 + H_2O = C_6H_5CH_2PO Cl_2 + 2HCl.$$

$$C_6H_5CH_2PCl_4 + SO_2 = C_6H_5CH_2PO Cl_2 + SO Cl_2.$$

Man leitet über das Chlorid trockne schweflige Säure, nachdem man überschüssiges Chlor durch trocknes Kohlendioxyd verdrängt hatte, und trennt durch Destillation. Mit genügend Wasser erwärmt gibt das Oxychlorid ebenfalls die Monobenzylphosphinsäure.

$$C_6H_5CH_2PO Cl_2 + 2H_2O = C_6H_5CH_2PO(OH)_2 + 2HCl.$$

100) B. 8 (1875) 1306.

Monobenzylphosphinsäure.

$C_6H_5CH_2PO(OH)_2$.

Aus der wässerigen Lösung scheidet sie sich nach dem Einengen in weißen sternförmig angeordneten Prismen ab, welche bei 166° schmelzen. Löslich in Alkohol und Wasser, ist sie unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin. Sie wurde schon von Letts[101] und Litthauer[102] auf anderem Wege dargestellt.

0,1256 g Substanz gaben 0,2226 g CO_2 und 0,0644 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_9O_3P$:	Gefunden:
48,82 % C	48,34 % C.
5,27 % H	5,73 % H.
18,02 % P	—.
27,89 % O	—.

Dibenzylchlorphosphin.

$(C_6H_5CH_2)_2PCl$.

Es entsteht in geringer Menge sekundär nach der Reaktion von Broglie[103] aus dem Monobenzylchlorphosphin

$$2\,C_6H_5CH_2PCl_2 = (C_6H_5CH_2)_2PCl + PCl_3.$$

und bildet die zweite Fraktion, die bei 163° unter 30 mm Druck siedet. Es ist eine dicke farblose

101) Beilstein IV 1663.
102) B. 22 (1889) 2144.
103) B. 10 (1877) 628.

Flüssigkeit und gibt mit Wasser die Dibenzylphosphinsäure.

Dibenzylphosphinsäure.

$(C_6H_5CH_2)_2PO(OH)$.

In etwas verdünnter Natronlauge gelöst, wird sie durch Salzsäure als weißes Pulver gefällt. Aus wenig Alkohol kristallisiert, erhielt ich sie als weiße Blättchen, bei 188° schmelzend. Litthauer[105] erhielt sie neben Monobenzylphosphinsäure und Tribenzylphosphinoxyd aus Benzaldehyd und Phosphoniumjodid, bei 191° schmelzend.

Die dibenzylphosphinige Säure ist ebenso wie die diphenylphosphinige Säure von A. Michaelis und Gleichmann[106] unbeständig, indem sie sich wie folgt umsetzt.

$$(C_6H_5CH_2)_2PCl + H_2O = (C_6H_5CH_2)_2P.OH + HCl.$$

$$2(C_6H_5CH_2)_2P.OH = (C_6H_5CH_2)_2PO(OH) + (C_6H_5CH_2)_2PH.$$

Als Repräsentant der gemischten Chlorphosphine stellte ich das Benzylphenylchlorphosphin dar.

---

105) Beilstein IV, 1664.
B. 22 (1889) 2145.
106) B. 15 (1882) 801.

Benzylphenylchlorphosphin.

$(C_6H_5CH_2)C_6H_5PCl.$

In einem weiten Reagensglase ließ ich auf 3,5 g Quecksilberdiphenyl 3 g Monobenzylchlorphosphin im Ueberschuß 10 Minuten lang im Oelbad bei 180° einwirken. Nach 3—4 Minuten setzt die Reaktion ein und ist bald beendet. Längeres Erhitzen läßt den Inhalt immer dunkler werden, auf einer Verharzung beruhend. Nach dem Erkalten scheiden sich die Blättchen des Quecksilberphenylchlorides ab.

$$C_6H_5CH_2PCl_2 + (C_6H_5)_2Hg = C_6H_5HgCl + (C_6H_5CH_2)C_6H_5PCl.$$

Wurde das Reaktionsprodukt mit wasserfreiem Benzol oder Ligroin ausgezogen, die Lösung filtriert und das Filtrat aus einem kleinen Kölbchen abdestilliert, so hinterblieb ein braunes dickes Oel. Bei der Destillation desselben im Kohlensäurestrom ging bei 235° das unverbrauchte Benzylchlorphosphin, bei 310° das Benzylphenylchlorphosphin über. Da ich nicht soviel herstellen konnte, um das Phosphin durch Destillation rein erhalten zu können, versuchte ich es durch die Säure zu identifizieren. Unter Erwärmung nimmt es Chlor auf. Mit Wasser gekocht, entstand die Benzylphenylphosphinsäure, welche in Lösung ging. Filtriert und eingedampft, blieb ein klares Oel, welches im Vakuumexsikkator nur halbfest wurde. — Nach Angaben von A. Michaelis und Gräff[107] läßt sich die Diphenylphosphinsäure aus dem sekundären Chlorphosphin mittels Salpetersäure erhalten. Ich erhielt hier nur Benzaldehyd und Zersetzungsprodukte.

107) B. 8 (1875) 1304.

Das Phenylbenzylchlorphosphin versuchten W. J. Pope und Gibson[108] darzustellen, indem sie von Phenylchlorphosphin ausgingen und hierauf die von ihnen dargestellte Quecksilberverbindung (Seite 42) einwirken ließen. Sie erhielten nur Zersetzungsprodukte.

Die gemischten tertiären Phosphine kristallisieren oft sehr schlecht, bleiben leicht ölig. A. Michaelis[109] beschrieb dies ebenso wie Dörken[110] und Reese[111]. Letzterer versuchte das p-Tolyldiphenylphosphin aus p-Tolylchlorphosphin, Brombenzol und Natrium herzustellen. Ich hatte mit dem isomeren Benzyldiphenylphosphin keinen Erfolg; die Reaktion ging leicht von statten. Das Natrium war zu einem blauen Pulver zerfallen, doch konnte ich das nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibende Oel nicht in feste Form bringen.

$$C_6H_5CH_2PCl_2 + 2\,C_6H_5Br + 4\,Na =$$
$$(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)_2P + 2\,NaBr + 2\,NaCl.$$

Ich versuchte nun nach Dörkens[112] Angaben das Benzyldi-p-tolylphosphin zu erhalten, indem ich 2 g Benzylchlorphosphin, 3,6 g p-Bromtoluol und 1,5 g in feine Stängelchen geschnittenes Natrium in 50 ccm wasserfreiem Aether reagieren ließ. Nach dem Abfiltrieren zog ich das zu einem blauen Pulver zerfallene Natrium nochmals mit etwas Aether aus und destillierte ihn von der erhaltenen Lösung auf dem Wasserbade ab. Das zurückbleibende körnige Gemenge kristallisierte ich aus verdünntem Alkohol.

---

108) Trans. soc. London 101 (1912) 736.
109) A. 315 (1901) 76.
110) B. 21 (1888) 1511.
111) Inaug.-Diss. Freiburg 1885.
112) B. 21 (1888) 1511.

Benzyl-di-p-tolylphosphinoxyd.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ (pC_6H_4CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>\!\!PO.$$

Es kristallisiert in weißen Nadeln bei 167° schmelzend.

0,1076 g Substanz gaben 0,3078 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{21}OP$:	Gefunden:
78,71 % C	78,02 % C.
6,61 % H	7,32 % H.
9,68 % P	—.
5,00 % O	—.

Es wollte mir jedoch bei der Wiederholung des Versuches nicht mehr gelingen, diese Kristalle wiederzuerhalten. Das Reaktionsprodukt ebenso kristallisiert, wurde nur halbfest, so daß ich eine zufällige Oxydation des Kölbcheninhaltes annehmen muß. Die Höhe des Schmelzpunktes beweist schon an und für sich ein Oxyd, da die sämtlichen tertiären Phosphine niedrig schmelzen.

Nicht immer erfolgt die Bildung der tertiären Phosphine in gleicher Art. Die von A. Michaelis und Gleichmann[113] untersuchten Phosphine zeigten eine anormale Eigenschaft des Benzylrestes. Nach folgender Gleichung

$$C_6H_5PCl_2 + C_6H_5CH_2Cl + HCl + 2Zn = C_6H_5(C_6H_5CH_2)HP + 2ZnCl_2$$

entstand nicht das Phenyldibenzylphosphin, sondern das Phenylmonobenzylphosphin

$$C_6H_5(C_6H_5CH_2)PH.$$

113) B. 15 (1882) 1963.

Die Einwirkung von Quecksilberdibenzyl auf Arsentrichlorid.

Die Verhältnisse bei der Darstellung der Chlorarsine liegen erheblich anders, wie bei den Chlorphosphinen. Bei letzteren ist die Darstellung im Phosphenylapparat[115] oder mittels der der Friedel-Crafts'schen Reaktion die günstigere, während bei den Chlorarsinen nur die Einwirkung von Arsentrichlorid auf Quecksilberdiaryl oder tertiäres Arsin in Betracht kommt (La Coste und Michaelis[115]).

Nachdem Paetow[116] das Tribenzylarsin mittels der von A. Michaelis gefundenen Methode aus Benzylchlorid, Arsentrichlorid und Natrium in Aether dargestellt hatte, untersuchte er auch die Einwirkung von Arsentrichlorid auf dasselbe und erhielt das Monobenzylchlorarsin.[117]

$$(C_6H_5CH_2)_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,(C_6H_5CH_2)AsCl_2.$$

Diese Reaktion wurde gleichzeitig von A. Reese[118] zur Darstellung des Monophenylarsenchlorürs

$$C_6H_5AsCl_2$$

angewendet.

Das Monobenzylarsenchlorür[117] wird als eine ölige, bei 175° unter 50 mm Druck siedende Flüssigkeit, welche sich sehr leicht mit Luft und Feuchtigkeit zu

---

114) A. 201 (1880) 191.
115) Die Methoden sind Seite 60 ff. angegeben.
116) Inaug.-Diss. Rostock 1885.
117) A. 233 (1886) 91.
118) Inaug.-Diss. Freiburg 1885.

arseniger Säure und Benzaldehyd oder Benzoësäure zersetzt, beschrieben. Mit Chlor bildet es Arsenchlorür und Benzylchlorid, anstatt es zu addieren.

$$C_6H_5CH_2AsCl_2 + Cl_2 = C_6H_5CH_2Cl + AsCl_3.$$

Es ist unbeständiger wie das isomere Tolylarsin, ja auch wie das Methylchlorarsin.

Nach den genauen Angaben von La Coste und A. Michaelis[119] gab ich in einen kleinen Rundkolben 40 g Arsentrichlorid und 3,5 g Quecksilberdibenzyl. Dieses löste sich unter schwacher Erwärmung sofort auf, die Flüssigkeit gelblich färbend. Nachdem ich 2—3 Stunden bei 160° am Rückflußkühler im Oelbad erhitzt hatte, schieden sich aus der durch freies Arsen braun gefärbten Arsentrichloridlösung reichlich feine irisierende Kristallflitter aus. Abfiltriert, erwiesen sie sich als Quecksilberchlorür. Die Flüssigkeit im luftverdünnten Raume destilliert, ergab außer dem überschüssigen Arsentrichlorid bei ca. 90° nur etwas Benzylchlorid, über 100° unter 50 mm im trockenen Kohlensäurestrom kein Destillat mehr. Bei 150° erhielt der Kolben im Hals und Rohr einen rötlichen Beschlag. Es hinterblieb eine braune, harzige Masse, aus welcher ich nichts isolieren konnte.

Die Reaktion verlief wohl meist nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_6H_5CH_2)_2Hg + 2\,AsCl_3 = 4\,C_6H_5CH_2Cl + 2\,As + 2\,HgCl.$$

und nicht:

$$(C_6H_5CH_2)_2Hg + 2\,AsCl_3 = 2\,C_6H_5CH_2AsCl_2 + HgCl_2.$$

---

119) A. 201 (1880) 197.

Hiernach käme für die Darstellung des Benzylchlorarsins nur die von Paetow beschriebene Art in Betracht (siehe auch A. Michaelis und Lösner[120]). Das hierzu nötige Tribenzylarsin ist mittels der Grignard'schen Reaktion bequem zugänglich geworden.

Die Einwirkung von Quecksilberdibenzyl auf Bortrichlorid.

Analog dem Phenylborchlorid $C_6H_5BCl_2$ von A. Michaelis und Becker,[121] stellte ich das Benzylborchlorid aus Quecksilberdibenzyl und Bortrichlorid dar.

Monobenzylchlorborin.

$C_6H_5CH_2BCl_2$.

In ein am unteren Ende stark gekühltes Einschmelzrohr gab ich 10 g gut getrocknetes Quecksilberdibenzyl und fügte schnell 10 g Bortrichlorid, welches ebenfalls gekühlt war, hinzu. Das zugeschmolzene Rohr erhitzte ich 5—6 Stunden im Ofen auf 150—160°. Nach dem Erkalten befand sich in dem Rohr eine rot gefärbte Flüssigkeit, welche über dem Bodensatz von weißen Kristallflittern stand. Die Kriställchen identifizierte ich als Quecksilberchlorür. — Beim Oeffnen

120) B. 27 (1894) 264.
121) B. 13 (1880) 58.
B. 15 (1882) 180.

des Rohres bemerkte ich nur wenig Druck, worauf ich wasserfreies Benzol zum Aufnehmen des Borins hinzugab. Nachdem die Lösung unter Abschluß von Feuchtigkeit und Luft in ein Fraktionskölbchen filtriert war, zog ich den Rückstand nochmals mit etwas Benzol aus und destillierte das Lösungsmittel ab. Ueberschüssiges Bortrichlorid läßt sich so kaum wiedergewinnen, man müßte dann reines Bortrichlorid als Solvens nachgeben.

Es hinterblieb eine dunkelrot gefärbte Flüssigkeit, welche unscharf bei 185° farblos destillierte, sich aber in der geschützten Vorlage wieder leicht rot färbte. Eine Halogenbestimmung ergab nur ein ungenaues Resultat, da noch Benzylchlorid und Dibenzyl beigemengt waren. Durch die Nähe des Siedepunktes (175°) war das Benzylchlorid nicht zu entfernen. An der Luft rauchte das Benzylchlorborin und wurde von Wasser zischend unter Umherspritzen aufgenommen. Eine feste weiße Verbindung sinkt unter, sie ist die Benzylborsäure.

Monobenzylborsäure.

$C_6H_5CH_2B(OH)_2$.

Sie wird in etwas Wasser durch schwaches Erwärmen gelöst und von den oben auf schwimmenden öligen Verunreinigungen durch ein feuchtes Filter getrennt. Auf dem Wasserbade stark eingeengt, kristallisiert die bei 160° schmelzende Säure aus. — Sie wurde zuerst von Khotinski und Melamed[123] aus dem

123) B. 42 (1909) 3094.

Benzylborsäureisobutylester durch Verseifen mit Wasser erhalten. Die Eigenschaften der aus dem Chlorid erhaltenen Säure stimmten mit dieser überein.

0,1420 g Substanz gaben 0,3193 g CO_2 und 0,0907 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_9O_2B$:	Gefunden:
61,73 % C	61,33 % C.
6,67 % H	7,15 % H.
8,08 % B	—.
23,52 % O	—.

Zum Schluß möchte ich noch einige Versuche anführen, wenn dieselben auch nicht zu dem gewünschten Ziele führten.

A. Michaelis[124] erwähnt am Schluß seiner Mitteilungen über organische Quecksilberverbindungen, es sei ihm nicht gelungen $(C_6H_5CO\,CH_2)_2Hg$ und $(C_6H_4CO\,OC_2H_5)_2Hg$ zu erhalten. Ich versuchte vergebens Bromacetophenon und Brombenzoësäureester ähnlich dem Bromessigsäureester[125] nach Grignard in Reaktion zu bringen. — Die verwandte Chlorverbindung, das Phenacylquecksilberchlorid $(C_6H_5CO\,CH_2)HgCl$, erhielt Dimroth.[126]

Da bisher nur tertiäre Arsen- und Phosphorpyrazole in 4-Stellung bekannt waren, die Versuche von F. Schultze[127] 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol und Arsentrichlorid mit Natrium zu kondensieren fehlschlugen, versuchte ich das 5-Chlorpyrazol mit Magnesium und Jod in Aether in Reaktion zu bringen; nach

124) B. 28 (1895) 588.
125) B. 37 (1904) 1092.
126) B. 35 (1902) 2870.
127) Inaug.-Diss. Rostock 1909.

24 stündigem Kochen war jedoch noch keine Veränderung zu bemerken. Das Halogenatom ist auch für den Grignard'schen Prozeß zu fest gebunden.

Das Quecksilberchlorid läßt bei der Darstellung des Quecksilberdibenzyls nicht ein energisches Arbeiten zu, so daß ich nach einer rationeller arbeitenden Verbindung suchte. Quecksilberoxyd ist wirkungslos, dagegen Quecksilberchlorür[128] von Wichtigkeit; es bildet nicht mit dem gebildeten Quecksilberdibenzyl das Chlorid. Bei der stabilen Phenylverbindung erübrigt sich diese Frage.

128) B. 37 (1904) 1126.

Lebenslauf.

Am 6. Juli 1885 zu München geboren, erhielt ich daselbst den ersten Unterricht in der Elementarschule. Von Ostern 1894 ab besuchte ich das protest. Gymnasium zu Straßburg i. E., von Ostern 1896 ab das Realgymnasium in Karlsruhe und von Ostern 1901 dasselbe in Groß-Lichterfelde, welches ich Ostern 1903 verließ, um mich zunächst dem Apothekerberuf zu widmen. Ende 1906 bestand ich die pharmazeutische Vorprüfung in Merseburg mit „sehr gut“ und studierte nach einjähriger Konditionszeit Pharmazie und Naturwissenschaften an den Universitäten in München und Rostock. Im Juni 1910 bestand ich in Rostock die pharmazeutische Hauptprüfung mit „sehr gut“, worauf ich mich dem Studium der Chemie widmete und mich im Mai 1911 der chemischen Verbandsprüfung unterzog. Von hier ab beschäftigte ich mich mit der Abfassung vorliegender Dissertation und promovierte am 12. Juli 1913 mit dem Prädikat „magna cum laude“.